

**Disilicatos de Tierras Raras Simples  
y sus Soluciones Sólidas:  
Estructura Cristalina y Propiedades Físicas**

Memoria presentada por:  
**Alberto José Fernández Carrión**  
para aspirar al título de Doctor





# **Disilicatos de Tierras Raras Simples y sus Soluciones Sólidas: Estructura Cristalina y Propiedades Físicas**

Memoria presentada por:  
**Alberto José Fernández Carrión**  
para aspirar al título de Doctor

Directora:  
**Dra. Ana Isabel Becerro Nieto**

Tutor:  
**Dr. Miguel Ángel Castro Arroyo**

Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Sevilla

Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla, CSIC

*Sevilla, Marzo 2014*





# Índice

---

<b>Capítulo I: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
Objetivos.....	5
Referencias.....	8
<b>Capítulo II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>11</b>
1.- Métodos de Síntesis de Disilicatos de Tierras Raras .....	12
1.1.- Antecedentes bibliográficos .....	12
1.2.- Métodos de síntesis empleados en esta Tesis Doctoral .....	13
1.2.1.- Método sol-gel + calcinación.....	13
1.2.2.- Método de pirólisis de aerosoles + calcinación .....	14
2.- Técnicas de Caracterización .....	15
2.1.- Técnicas de difracción .....	15
2.1.1.- Difracción de rayos X de laboratorio a temperatura ambiente (XRD) .....	15
2.1.2.- Difracción de rayos X de laboratorio a alta temperatura (HTXRD) .....	16
2.1.3.- Difracción de rayos X de sincrotrón (SPD) .....	16
2.1.4.- Difracción anómala de rayos X de sincrotrón (ASD).....	17
2.1.5.- Difracción de neutrones (ND).....	20
2.2.- Espectroscopias de resonancia magnética nuclear .....	21
2.2.1.- <sup>29</sup> Si MAS-NMR .....	21
2.2.2.- <sup>29</sup> Y MAS-NMR.....	21
2.2.3.- <sup>139</sup> La NMR .....	22

2.2.4.- Fotoluminiscencia .....	23
2.2.5.- Luz blanca y temperatura del color .....	25
3.- Análisis Microestructural Mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	27
Anexo: Breve Descripción de los Métodos de Rietveld y de Le Bail.....	29
A.1.- Método de Rietveld.....	29
A.2.- Método de Le Bail .....	32
Referencias.....	34
 <b>Capítulo III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>37</b>
 <b>Capítulo III.1: ESTUDIO DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA DE LOS DISILICATOS DE TIERRAS RARAS .....</b>	<b>39</b>
1.- Antecedentes y Objetivos .....	40
2.- Hipótesis y Metodología.....	42
3.- Técnicas Experimentales .....	43
3.1.- Síntesis .....	43
3.2.- Técnicas de caracterización .....	44
4.- Resultados y Discusión.....	46
4.1.- Comportamiento de los parámetros de celda unidad con la temperatura.....	46
4.2.- Coeficiente de expansión térmica .....	53
4.3.- Implicación del sinterizado y en el recubrimiento de cerámicas avanzadas .....	58
5.- Conclusiones.....	59
Referencias.....	61

## **Capítulo III.2: ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL SISTEMA**

<b>La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> .....</b>	<b>65</b>
1.- Antecedentes y Objetivos .....	66
2.- Hipótesis y Metodología .....	68
3.- Técnicas Experimentales .....	70
3.1.- Síntesis .....	70
3.2.- Técnicas de caracterización .....	71
4.- Resultados y Discusión .....	72
4.1.- Caracterización estructural del sistema La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	72
4.1.1.- Estudio de difracción de rayos x de laboratorio (XRD) .....	72
4.1.2.- Estudio de difracción en polvo de alta resolución de sincrotrón (SPD) .....	79
4.1.3.- Estudio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>89</sup> Y .....	88
4.1.4.- Estudio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>139</sup> La .....	93
4.2.- Diagrama de fases a alta temperatura del sistema La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	98
5.- Conclusiones .....	101
Referencias .....	103

## **Capítulo III.3: ESTRUCTURA CRISTALINA Y**

### **FOTOLUMINISCENCIA EN EL SISTEMA La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ho<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> .....107**

1.- Antecedentes y Objetivos .....	108
2.- Hipótesis y Metodología .....	109
3.- Técnicas Experimentales .....	111
3.1.- Síntesis .....	111

3.2.- Técnicas de caracterización .....	112
4.- Resultados y Discusión.....	113
4.1.- Fases cristalinas en el sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	113
4.1.1.- Fases encontradas a lo largo del sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tras calcinación a 1600 °C .....	114
4.2.- Determinación de la estructura $\text{G-(La}_3\text{Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Mecanismo de sustitución de $\text{La}^{3+}$ por $\text{Ho}^{3+}$ .....	118
4.3.- Determinación de la estructura cristalina de $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	122
4.4.- Propiedades luminiscentes de los fósforos $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xHo}^{3+}$ .....	126
4.4.1.- Espectros de excitación y emisión .....	126
4.4.2.- Dinámica de la luminiscencia .....	129
4.4.3.- Estudio del mecanismo de desactivación de los fósforos $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xHo}^{3+}$ .....	133
5.- Conclusiones.....	138
Anexo: Dinámica de la Luminiscencia de la Emisión en el Rojo de los Iones $\text{Ho}^{3+}$ .....	140
Referencias.....	143

**Capítulo III.4: ESTABILIZACIÓN DE LA FASE TETRAGONAL  
A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  MEDIANTE ESPRAY PIRÓLISIS. ANÁLISIS  
ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS  
FÓSFOROS A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$  .....**

1.- Antecedentes y Objetivos .....	148
2.- Hipótesis y Metodología.....	149
3.- Técnicas Experimentales .....	150
3.1.- Síntesis.....	150
3.1.1.- Síntesis de la matriz A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	150

3.1.2.- Síntesis de los fósforos A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> .....	151
3.2.- Técnicas de caracterización .....	151
3.2.1.- Difracción de rayos X.....	152
3.2.2.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup> Si bajo giro en el ángulo mágico .....	153
3.2.3.- Medidas de fotoluminiscencia .....	154
4.- Resultados y Discusión .....	154
4.1.- Resultados correspondientes al empleo de las rutas de síntesis sol-gel (SG) y estado sólido (SS) para la obtención de A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	154
4.2.- Síntesis de A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mediante pirólisis de aerosoles (SP) .....	158
4.3.- Análisis microestructural del polvo de A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> obtenido mediante SP .....	159
4.4.- Descripción de la estructura cristalina de A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mediante SPD .....	160
4.5.- Estudio del entorno local de silicio en la estructura A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mediante MAS-NMR de <sup>29</sup> Si .....	167
4.6.- Síntesis y estudio estructural del sistema A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> .....	170
4.6.1.-Estudio de las fases cristalinas en el sistema A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> mediante XRD.....	170
4.6.2.- Estudio del mecanismo de sustitución de La <sup>3+</sup> por Eu <sup>3+</sup> en A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> mediante difracción anómala de radiación sincrotrón de alta resolución .....	172
4.7.- Propiedades luminiscentes del sistema A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> .....	175
4.7.1.- Espectros de excitación y emisión. Coordenadas cromáticas.....	175
4.7.2.- Dinámica de la fluorescencia: tiempos de vida de las misiones .....	180
5.-Conclusiones .....	182
Referencias .....	184

## Capítulo III.5: FÓSFOROS DE LUZ BLANCA BASADOS

<b>EN <math>\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7</math> .....</b>	<b>189</b>
1.- Antecedentes y Objetivos .....	190
2.- Hipótesis y Metodología .....	192
3.- Técnicas Experimentales .....	195
3.1.- Síntesis .....	195
3.1.1.- Síntesis de la Matriz $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	195
3.1.2.- Síntesis de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopado con $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$ .....	195
3.2.- Técnicas de caracterización .....	195
4.- Resultados .....	196
4.1.- Síntesis y caracterización microestructural de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	196
4.2.- Fósforo de luz blanca de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ monodopado con $\text{Dy}^{3+}$ .....	198
4.2.1.- Estudio mediante XRD de las fases sintetizadas .....	200
4.2.2.- Estudio de la luminiscencia .....	200
4.2.2.1.- Descripción de los espectros de excitación y emisión. Coordenadas cromáticas y CCT .....	200
4.2.2.2.- Dinámica de la luminiscencia: Concentración óptima de dopado .....	202
4.3.- Fósforos de luz blanca de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bidopado con $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$ ...	209
4.3.1.- Estudio de los fósforos monodopados $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xTb}^{3+}$ .....	210
4.3.1.1.- Descripción de los espectros de excitación y emisión. Coordenadas cromáticas y CCT .....	210
4.3.1.2.- Estudio de luminiscencia .....	211
4.3.2.- Estudio de los fósforos monodopados $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$ .....	217
4.3.2.1.- Estudio de XRD de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$ .....	217
4.3.2.2.- Estudio de luminiscencia de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$ .....	217

4.3.3.-Síntesis de un fósforo emisor de luz blanca basado en la matriz $\delta$ -Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> bidopada con Tb <sup>3+</sup> y Eu <sup>3+</sup> .....	224
4.3.3.1.- Estudio mediante XRD de $\delta$ -Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> ; yTb <sup>3+</sup> .....	224
4.3.3.2.- Propiedades luminiscentes de los fósforos de $\delta$ -Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :xEu <sup>3+</sup> ; yTb <sup>3+</sup> .....	225
4.3.3.2.1.- Espectros de emisión, coordenadas cromáticas y CCT .....	225
4.3.3.2.2.- Transferencia de energía Tb <sup>3+</sup> →Eu <sup>3+</sup> ....	228
5.- Conclusiones .....	235
Referencias .....	237
 <b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>243</b>
 <b>SUMMARY REPORT .....</b>	<b>247</b>
1.- Introduction .....	248
2.- Objectives .....	250
3.- Experimental Section .....	251
3.1.- Synthesis .....	251
3.2.- Characterization Techniques .....	252
3.2.1.- Diffraction Techniques .....	252
3.2.2.- <sup>29</sup> Si MAS-NMR spectroscopy .....	253
3.2.3.- <sup>89</sup> Y MAS-NMR spectroscopy .....	253
3.2.4.- <sup>29</sup> La NMR spectroscopy .....	253
3.2.5.- Excitation and emission spectra .....	253

4.- Results.....	254
4.1.- Thermal expansion of rare earth pyrosilicates .....	254
4.2.- Revealing structural detail in the high temperature $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Phase diagram by synchrotron powder diffraction and NMR spectroscopy. ....	257
4.3.- Crystal structures and photoluminescence across the $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ system.....	258
4.4.- Crystal structure and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tetragonal phase stabilized by spray pyrolysis synthesis.....	261
4.5.- Synthesis and characterization of single-phase white light emitting phosphors based on $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	263
5.- General Conclusions .....	268
References .....	271
<b>LISTA DE PUBLICACIONES .....</b>	<b>275</b>







# **CAPÍTULO I**

# **INTRODUCCIÓN**

---

Los silicatos, de fórmula general  $A_mSi_nO_p$ , representan el tercer gran grupo de compuestos químicos después de los de carbono y oxígeno y, concretamente, los silicatos de tierras raras\* constituyen por sí mismos un capítulo en la química de los silicatos de cationes grandes. En el sistema binario  $RE_2O_3:SiO_2$  (RE, del inglés *Rare Earths*) se conocen compuestos con estequiometría 1:1, 7:9 y 1:2, siendo estos últimos (disilicatos de tierras raras,  $RE_2Si_2O_7$ )<sup>†</sup> los que constituyen los materiales que se analizan en la presente Tesis Doctoral.

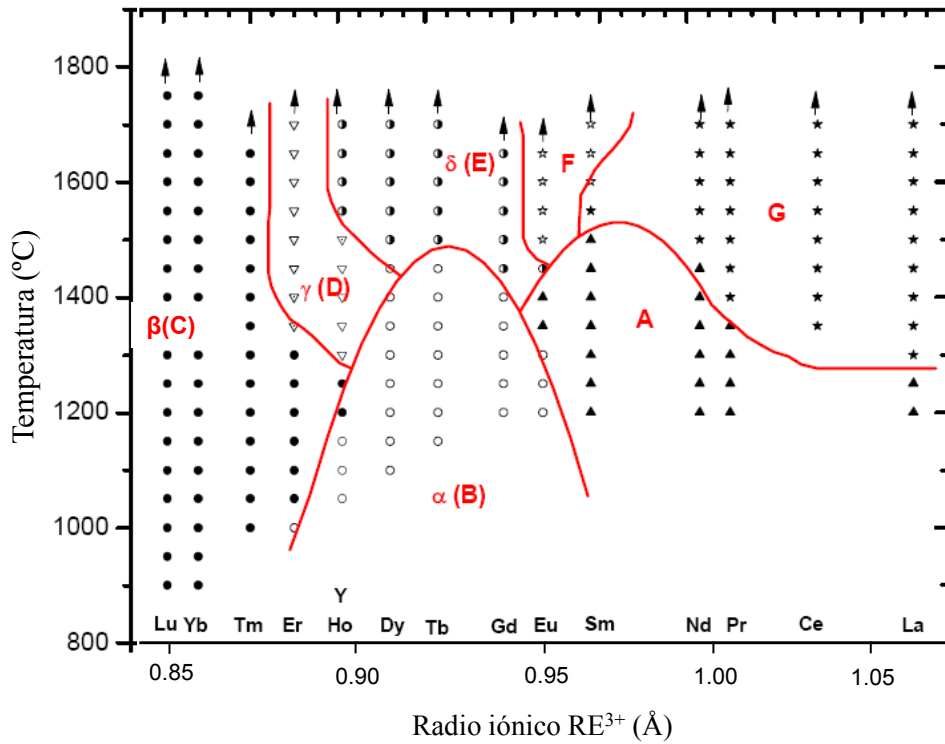
El interés del estudio de los disilicatos de tierras raras es doble. Desde el punto de vista académico, los disilicatos de tierras raras presentan una variedad excepcional de polimorfos en función de la temperatura, la presión o el tamaño del catión de tierra rara. Se han descrito, a presión atmosférica, hasta ocho formas polimórficas diferentes conocidas como A, B (o  $\alpha$ ), C (o  $\beta$ ), D (o  $\gamma$ ), E (o  $\delta$ ), F y G, cuyos intervalos de estabilidad fueron descritos por Felsche<sup>1</sup> en un diagrama “Temperatura vs. Radio iónico” que se ha reproducido aquí en la Figura 1. Desde el punto de vista aplicado, los disilicatos de tierras raras son materiales válidos y potencialmente útiles para tres aplicaciones tecnológicas diferentes relacionadas con i) el recubrimiento protector de materiales cerámicos, ii) la sinterización de cerámicas estructurales avanzadas y iii) la fabricación de dispositivos de iluminación basados en LEDs. En relación con la primera de las aplicaciones, los disilicatos de tierras raras se emplean como recubrimientos protectores ambientales (ETBCs, del inglés *Environmental/Thermal Barrier Coatings*) de cerámicas estructurales avanzadas basadas en silicio (SBCs, del inglés *Silicon-Based Ceramics*) tales como  $SiC$ ,<sup>2,3</sup>  $Si_3N_4$ <sup>4,5,6,7,8,9</sup> y  $MoSi_2$ ,<sup>10</sup> así como de

---

\* Aunque el Sc y el Y pertenecen al Grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos, se agrupan frecuentemente junto a los lantánidos bajo la denominación general “tierras raras” debido a que poseen propiedades químicas similares y a que suelen encontrarse juntos en la naturaleza.

<sup>†</sup> Si bien el nombre correcto asignado por la IUPAC al ion  $[Si_2O_7]^{6-}$  es el de ortodisilicato (prefijos debidos al grado de hidratación y condensación del Si, respectivamente), en el transcurso de la presente memoria se empleará el término simple de “disilicato” dado su uso mucho más extendido en la bibliografía.

composites de matriz cerámica,<sup>4,11,12,13,14</sup> confiriéndoles una elevada estabilidad frente a la oxidación en ambientes extremos. Un factor definitivo para mantener dicha estabilidad a alta temperatura es que el grado de ajuste entre la expansión térmica del disilicato y el de la SBC sea máximo. De esta manera se consigue evitar la creación de canales que permitirían la penetración de oxígeno o de otros gases indeseables, con el consiguiente perjuicio para el material. Por lo tanto, el conocimiento del coeficiente de expansión térmica de los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  resulta de gran interés para el diseño de ETBCs.<sup>4,5,15</sup>



**Figura 1:** Campos de estabilidad de los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  según la temperatura y el radio iónico del ion  $\text{RE}^{3+}$ . Tomado de Felsche.<sup>1</sup>

La segunda de las aplicaciones de los disilicatos de tierras raras se relaciona con el propio proceso de sinterización de las SBCs. Las SBCs presentan un conjunto excepcional de propiedades mecánicas y térmicas que las han convertido en materiales

muy útiles para aplicaciones estructurales a alta temperatura. Sin embargo, su sinterización resulta difícil debido al elevado porcentaje de carácter covalente del enlace Si-N o Si-C, que obstaculiza la difusión de iones en el seno del material. Para facilitar el sinterizado de estas cerámicas se emplean distintos óxidos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) como ayudantes de sinterización. Durante el proceso de sinterizado estos óxidos reaccionan con el  $\text{SiO}_2$ , que se encuentra presente de manera natural sobre la superficie de las partículas de la SBC, dando lugar a la formación de una fase vítrea con estequiometría  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (o bien  $(\text{RE},\text{RE}')_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en el caso del empleo de óxidos mixtos). Se ha demostrado que dicha fase, una vez cristalizada, ayuda a mantener las propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación de la cerámica a alta temperatura.<sup>6,7,8,16,17</sup> Es evidente que en este caso se requiere también un correcto ajuste entre el coeficiente de expansión térmica del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y el de la SBC, de manera que se evite la creación de tensiones a la temperatura de trabajo de la cerámica, que podrían producir un fallo catastrófico de la misma. Por lo tanto, el conocimiento del coeficiente de expansión térmica de los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  resulta de gran interés para la elección del óxido de tierra rara adecuado a cada SBC.

Por último, la elevada estabilidad química y térmica de los disilicatos de tierras raras, así como su facilidad para ser dopados con otros lantánidos, los convierte en matrices interesantes para la fabricación de materiales fotoluminiscentes, también llamados fósforos.<sup>18,19,20</sup> Un fósforo es un material que emite luz, generalmente visible, tras ser excitado con fotones de otra longitud de onda. Consta de una matriz inerte que se dopa con iones activos, generalmente metales de transición o lantánidos. La ventaja de estos últimos es que producen bandas de emisión muy estrechas y por tanto, colores muy bien definidos. Los compuestos  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son materiales ópticamente inertes en la región visible del espectro electromagnético y son susceptibles de albergar cationes lantánidos sustituyendo isomórficamente al ion  $\text{RE}^{3+}$  correspondiente. Por ello, estos compuestos son especialmente interesantes para la fabricación de fósforos. Si bien existen en la bibliografía numerosos artículos sobre la

matriz  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>19,20,21</sup> son muy escasos los estudios sobre las matrices  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>22,23,24</sup>  $\text{G-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>25,26</sup>  $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>27</sup> y  $\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>28,29,30</sup> y no se ha encontrado ningún estudio sobre fósforos basados en  $\text{A-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Concretamente en el caso de  $\text{A-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , no se ha publicado aún un método de síntesis adecuado para obtener el compuesto como único producto de reacción. Además, la mayor parte de los estudios mencionados hace referencia a la fabricación de fósforos de luz coloreada, siendo muy limitada la investigación sobre la capacidad emisora de luz blanca de fósforos basados en matrices  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por otra parte, es bien conocido que, de forma general, las propiedades luminiscentes de un fósforo dependen tanto de la estructura cristalina de la matriz como del sitio cristalográfico que ocupa el dopante (ion activo) en la misma.<sup>19,20,22,31</sup> Por lo tanto, es necesario un análisis tanto de las diferentes estructuras cristalinas adoptadas por el  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , cuando éste se dopa con iones lantánidos en distintas concentraciones, así como de la distribución del dopante entre los sitios de RE disponibles en la celda unidad.

## OBJETIVOS

Se plantearon, como consecuencia de los antecedentes expuestos, una serie de objetivos en el transcurso de esta investigación, los cuales han constituido los pilares de esta Tesis. Estos objetivos son:

- 1) Estudiar el comportamiento térmico de los diferentes polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y calcular sus coeficientes de expansión térmica.
- 2) Analizar las estructuras cristalinas encontradas a lo largo del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a diferentes temperaturas así como la distribución de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  en aquellas estructuras que presentan más de un sitio cristalográfico de RE en su celda unidad. Si bien ni el  $\text{La}^{3+}$  ni el  $\text{Y}^{3+}$  son iones activos (por no poseer electrones 4f), se eligió este sistema como modelo de estudio tanto por el variado polimorfismo de los dos miembros

puros como por la presencia, en la celda unidad de estos polimorfos, de más de un sitio cristalográfico de RE.

- 3) Estudiar comparativamente el sistema analizado en el objetivo 2) con el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El  $\text{Y}^{3+}$  y el  $\text{Ho}^{3+}$  poseen la misma carga y un radio iónico muy similar. Por lo tanto, este análisis comparativo permitirá conocer si el radio iónico es el único factor que determina la estabilidad de las estructuras cristalinas encontradas a lo largo del sistema binario. Una vez conocido este aspecto, que implica la determinación de las estructuras correspondientes así como el análisis de la distribución de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  en los distintos sitios de RE, se pretende relacionar dichas características cristalográficas con las propiedades fotoluminiscentes del fósforo  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ho}^{3+}$ .
- 4) Sintetizar  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  empleando un método singular que permita su obtención en forma pura, así como la de la familia de compuestos dopados  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (se eligió  $\text{Eu}^{3+}$  como prueba de concepto para demostrar la capacidad emisora del fósforo). Refinar su estructura cristalográfica y determinar la distribución de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  entre los 4 sitios cristalográficos de RE presentes en la celda unidad. Estudiar las propiedades fotoluminiscentes del compuesto dopado y relacionarlas con sus características cristalográficas.
- 5) Diseñar fósforos emisores de luz blanca basados en disilicatos de tierras raras. Se ha elegido para ello la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  para aprovechar el aumento de intensidad de emisión esperado de la transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ , como se detallará en el capítulo correspondiente.

Cada uno de los objetivos presentados constituye un capítulo independiente de esta Tesis Doctoral. En cada uno de ellos el lector puede encontrar detallados los



antecedentes correspondientes, así como las hipótesis formuladas y la metodología de trabajo seguida para alcanzar los objetivos propuestos.

## REFERENCIAS

---

- [1] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [2] Rodríguez-Rojas F., Ortiz A. L., Guiberteau F., and M. Nygren M. Oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC with additions of  $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Y, Er, Tm, or Yb), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 2010, 3209–3217.
- [3] Seifert H. J. Yttrium silicate coatings on chemical vapor deposition-SiC-precoated C/C–SiC: Thermodynamic assessment and high-temperature investigation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 424–430.
- [4] Suetsuna T., Ishizaki M., Ando M., Kondo N., Ohji T., Kanzaki S. Lutetium disilicate coating on silicon nitride for high temperature oxidation resistance. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 2004, 301-304.
- [5] Klemm H. Silicon nitride for high-temperature applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2010, 1501–1522.
- [6] Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics. *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, 1937–1942.
- [7] Hong Z. L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T., Mitomo M. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 527-534.
- [8] Cinibulk M. C., Thomas G. Strength and creep behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2050–2055.
- [9] Lee K. N., Fox D. S., Bansal N. P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2005, 1705-1715.
- [10] Suzuki Y., Morgan P. E. D., Niihara K. Improvement in mechanical properties of powder-processed  $\text{MoSi}_2$  by the addition of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 3141–3149.
- [11] Poerschke D. L., Van Sluyt J. S., Wong K. B., Levi C. G. Thermomechanical compatibility of ytterbia-(hafnia/silica) multilayers for environmental barrier coatings. *Acta Mater.*, 61, 2013, 6743-6755.
- [12] Boakye E. E., Mogilevsky P., Hay R. S., Cinibulk M. C. Rare-Earth disilicates as oxidation-resistant fiber coatings for silicon carbide ceramic-matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 2011, 1716-1724.

- [13] Iizuka T., Hyuga H., Kita H., Osumi K. In situ synthesis of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  particle reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite with crystallized grain boundary phase of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Mater. Sci. Eng. A.*, 395, 2005, 160-166.
- [14] Wang Y. Q., Huang J. F., Cao L. Y., Zeng Z. R.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  whisker reinforced  $\text{MoSi}_2$  multi-composition coating for sic pre-coated carbon/carbon composites. *Adv. Compos. Mater.*, 20, 2011, 125-132.
- [15] Lee K. N. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. *Surf. Coat. Technol.*, 133-134, 2000, 1-7.
- [16] P. Vomacka y O. Babushkin. Yttria-alumina-silica glasses with addition of zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 1995, 921-928.
- [17] Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. Oxidation behavior of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re=Y, Yb, Er, La). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1999, 2757-2762.
- [18] J. Sokolnický. Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phosphors for white LED. *J. Lumin.* 134, 2013, 600-606.
- [19] Díaz M., Pecharrmán C., del Monte F., Sanz J., Iglesias J. E., Moya J. S., Yamagata C., Mello-Castanho S. Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix. *Chem. Mater.*, 17, 2005, 1774–1782.
- [20] Feng H., Ding D., Li H., Lu S., Pan S., Chen X., Ren G. Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal. *J. Alloys Comp.*, 489, 2010, 645–649.
- [21] Sokolnicki J. Upconversion luminescence from  $\text{Er}^{3+}$  in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors. *Mater. Chem. Phys.* 131, 2011, 306-312.
- [22] Mihókóvá E., Fasoli M., Moretti F., Nikl M., Jarý V., Ren G., Vedda A. Defect states in  $\text{Pr}^{3+}$  doped lutetium pyrosilicate. *Opt. Mater.* 34, 2012, 872-877.
- [23] Sokolnicki J. Enhanced luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  due to efficient energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  in a nanocrystalline  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host lattice. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27, 2010, 275301.
- [24] Sokolnicki J., Guzik M. Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline lutetium pyrosilicate doped with  $\text{Ce}^{3+}$ . *Opt. Mater.* 31, 2009, 826-830.
- [25] Diamante P. R., Raudsepp M., van Veggel C. J. M. Dispersible  $\text{Tm}^{3+}$ -doped nanoparticles that exhibit strong 1.47  $\mu\text{m}$  photoluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2007, 363–368.

- [26] Piriou B., Richard-Poulet M., Parmentier J., Ferey F., Vilminot S. J. Evidence of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  associates by luminescence study of some silicates and aluminosilicates. *J. Alloys. Compd.*, 262–263, 1997, 450–453.
- [27] Feng H., Chou M. M. C., Chen Chelong, Xy W., Liu Z. Ren G. Optical, scintillation and thermally stimulated luminescence properties of  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$  single crystal grown by floating zone method. *Opt. Mater.*, 34, 2012, 1003-1006.
- [28] Li Y., Wang C.-N., Wie X.-T., Zhao J.-B., Zhang W.-P., Yin M. Synthesis and luminescent properties of nanoscale  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$  phosphors. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2219-2222.
- [29] Li Y., Wei X. Yin M., Tao Y. Energy transfer processes in  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ). *Opt. Mater.*, 33, 2011, 1239-1242.
- [30] Moretti F., Vedda A., Chiodini N., Fasoli M., Lauria A., Jary V., Kucerkova R., Mihokova E., Nale a., Nikl M., incorporation of  $\text{Ce}^{3+}$  in crystalline Gd-silicate nanoclusters formed in silica. *J. Lumin.*, 132, 2012, 461-466.
- [31] Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer, Heidelberg, 1994.

## Capítulo II

# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

---

En este capítulo se describen los métodos de síntesis usados para obtener los disilicatos de tierras raras objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, así como las técnicas que se han empleado para su caracterización, consistentes en diversos tipos de técnicas de difracción y espectroscópicas.

## 1.- MÉTODOS DE SÍNTESIS DE DISILICATOS DE TIERRAS RARAS

### 1.1.- Antecedentes bibliográficos

Se encuentran descritos en la bibliografía diversos métodos para la síntesis de disilicatos de tierras raras, los cuales se resumen a continuación:

- Tradicionalmente los disilicatos de tierras raras se han sintetizado mediante el conocido método cerámico, calentando a temperaturas elevadas una mezcla íntima de los óxidos correspondientes.<sup>1</sup> Este método requiere largos tiempos de reacción (en torno a las 100 horas) debido al bajo grado de homogeneidad en el polvo inicial, así como la escasa superficie de contacto entre los precursores. Estos factores limitan el rendimiento de la reacción hacia la formación del producto deseado apareciendo normalmente subproductos no deseados como oxiortosilicatos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ ) o apatito ( $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ).
- Otros autores<sup>2</sup> han empleado el método hidrotermal para la obtención de ciertos disilicatos de tierras raras. Sin embargo esta ruta de síntesis requiere también largos tiempos de reacción, incluso superiores a los del caso anterior (del orden de 100 días a 300°C) y sólo permite estabilizar determinados polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .
- Ito y Johnson,<sup>3</sup> por su parte, sintetizaron las fases  $\alpha$  y  $\beta$  de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  de forma pura a través de una disolución de ácido silícico (obtenido a partir de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y  $\text{YCl}_3$ . No obstante esta ruta es tediosa porque requiere una etapa adicional para eliminar del producto de reacción los cationes  $\text{Na}^+$  provenientes del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

- Moya y col.<sup>4</sup> desarrollaron un proceso basado en el método sol-gel que permite obtener un polvo nanométrico de disilicato de itrio tras calcinación del gel obtenido. El método parte de una mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS) y nitrato de itrio en presencia de un ligero exceso de ácido oxálico como agente catalizador. Es necesario un control estricto de la cantidad de ácido oxálico para conseguir un disilicato monofásico, es decir, sin mezcla de polimorfos.
- Por último, Diaz y col.<sup>5</sup> simplificaron el proceso anterior sustituyendo el uso de ácido oxálico por ácido clorhídrico, mejorando notablemente los resultados.

## 1.2.- Métodos de síntesis empleados en esta Tesis Doctoral

### 1.2.1.- Método sol-gel + calcinación

Todos los polimorfos de los distintos disilicatos de tierras raras, puros y dopados, sintetizados en esta Tesis, a excepción del compuesto A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, se obtuvieron aplicando un método sol gel como el de Diaz y col.<sup>5</sup> descrito anteriormente. En nuestro caso se prescindió del ácido clorhídrico y se empleó el agua de cristalización de la sal del nitrato correspondiente como agente hidrolizante, obteniéndose los mismos resultados, lo que simplificó el procedimiento. Probablemente el carácter ácido de la disolución de nitrato de tierra rara catalizó el proceso sin necesidad de añadir un ácido adicional.

Se empleó, como reactivos precursores, TEOS como fuente de silicio, y los correspondientes nitratos hidratados de las tierras raras deseadas (RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O). El método consiste en la preparación de una disolución de RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (cantidad estequiométrica)\* en etanol puro a la que se añade una disolución de TEOS (en ligero exceso respecto a la cantidad estequiométrica para evitar la formación de subproductos, fundamentalmente RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) en etanol puro (relación 1:3 en volumen). La concentración final de TEOS y de RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O fue de 0.8 M. La mezcla de

---

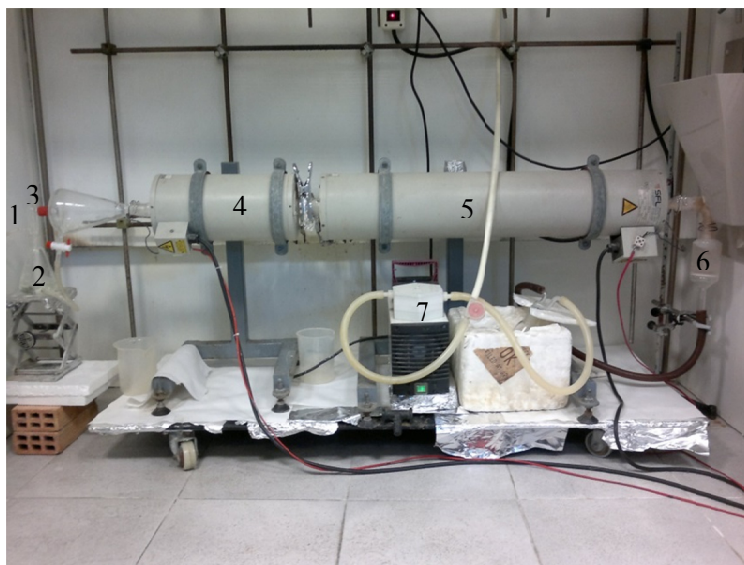
\* El grado de hidratación de los nitratos de tierras raras se cuantificó mediante análisis termogravimétrico en un aparato TA Instruments, modelo SDT Q600.

reacción se somete a agitación moderada a 40 °C hasta la formación de un gel transparente, que tiene lugar en 6 - 7 horas.

El gel obtenido se seca en una estufa a 60 °C durante 24 horas. A continuación se eliminan los nitratos mediante calcinación a 500 °C durante dos horas (mediante una rampa de subida de 1 °C·min<sup>-1</sup>). El xerogel obtenido tras esta última etapa se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo que se calcinará posteriormente a la temperatura y tiempo necesarios para obtener el polimorfo deseado en forma de polvo. El lector puede encontrar en cada uno de los capítulos de esta Tesis las condiciones de calcinación empleadas para la obtención de los disilicatos analizados.

### 1.2.2.- Método de pirólisis de aerosoles + calcinación

La síntesis de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> requirió el empleo de un método alternativo conocido como pirólisis de aerosoles (SP, del inglés *Spray Pyrolysis*), cuyo dispositivo experimental se muestra en la Figura 1.



**Figura 1:** Fotografía del dispositivo de spray pirólisis empleado para la síntesis de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 1: Entrada de aire; 2: Recipiente contenedor de la disolución de partida; 3: Boquilla de vidrio; 4: Horno tubular a 250 °C; 5: Horno tubular a 600 °C; 6: Filtro donde se recoge la muestra; 7 Bomba de vacío.



El método de síntesis SP requirió la preparación previa de un aerosol líquido que se obtuvo mezclando una disolución acuosa 0.028 M de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% Sigma) con una disolución 0.067 M de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS, 99% Sigma) en etanol. La mezcla final, que contenía una relación agua/etanol de 7/3, fue atomizada usando una boquilla de vidrio de diseño propio y una corriente de aire como gas transportador a una presión de  $0.5 \text{ Kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . El spray formado es arrastrado con ayuda de una bomba de succión situado al final del sistema. En primer lugar el spray pasa a través de horno tubular a  $250^\circ\text{C}$  para eliminar el disolvente y precipitar los precursores. A continuación, el polvo resultante llega a un segundo horno tubular a  $600^\circ\text{C}$ , en donde se produce la descomposición de los reactivos. Finalmente, el polvo obtenido fue retenido en un filtro situado en la parte final del sistema.

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización estructural de los disilicatos de tierras raras estudiados en la presente Tesis Doctoral se realizó mediante distintas técnicas de difracción y espectroscópicas: Difracción de rayos X de laboratorio a temperatura ambiente y a alta temperatura, difracción de rayos X de sincrotrón, difracción anómala, difracción de neutrones, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectroscopia de fotoluminiscencia.

### 2.1.-Técnicas de difracción

Se emplearon las técnicas de difracción que se describen a continuación con distintos objetivos consistentes, fundamentalmente, en la identificación de fases cristalinas, el cálculo de parámetros de red (mediante el método de Le Bail)<sup>6</sup> y el refinamiento de estructuras (mediante el método de Rietveld).<sup>7</sup> Al final de este capítulo se encuentra un anexo que describe ambos métodos.

### 2.1.1.-Difracción de rayos X de laboratorio a temperatura ambiente (XRD)

Se empleó esta técnica con un doble propósito. El primero, la identificación de las fases cristalinas y el segundo el cálculo de los parámetros de red aplicando el método Le Bail.<sup>6</sup> Los diagramas de difracción de rayos X de laboratorio (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) se registraron usando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO (Cu K $\alpha$ ) con un detector X-Celerator. Los diagramas se registraron en el intervalo 10°-120° 2 $\theta$  con un incremento de 0.02° 2 $\theta$  y 600 cuentas de adquisición por paso.

### 2.1.2.-Difracción de rayos X de laboratorio a alta temperatura (HTXRD)

Se empleó esta técnica para el estudio de la expansión térmica de los disilicatos de tierras raras, descrito en el capítulo III.1 de esta Tesis. Los diagramas de difracción de rayos X a alta temperatura HTXRD (del inglés *High Temperature X-Ray Diffraction*) se registraron en un difractómetro Advance Bruker (karlsruhe, Germany) con configuración Bragg-Brentano al que se acopló una cámara de alta temperatura HTK16 Anton Paar chamber (Graz, Austria). La adquisición de datos se realizó sobre el intervalo angular 10-80° (2 $\theta$ ) con un tamaño de paso de 0.024° (2 $\theta$ ) y un tiempo de adquisición de 0.2 segundos/paso. Las muestras se depositaron en un portamuestras de platino cuyo comportamiento térmico se calibró previamente usando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón)<sup>8</sup> y SiO<sub>2</sub> para la transición de fase ( $\alpha \rightarrow \beta$  a 573°C y  $\beta \rightarrow$  cristobalita a 1470°C). Cada muestra se calentó desde 303 K a la temperatura deseada a una velocidad de 25 K/min.

### 2.1.3.-Difracción de rayos X de sincrotrón (SPD)

Un sincrotrón es una poderosa fuente de rayos X que son producidos a partir de electrones altamente energéticos acelerados en una trayectoria circular dentro del anillo sincrotrón.<sup>9</sup> La radiación así obtenida posee una elevada intensidad (del orden de 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> veces superior a la producida por tubos de rayos X de laboratorio) lo que la hace tremendamente útil para la determinación o el refinamiento de estructuras cristalinas. Con este último objetivo se ha empleado en la presente Tesis, tratándose los diagramas obtenidos mediante el método Rietveld.<sup>7</sup> Los diagramas de difracción de

rayos X de sincrotrón (SPD, del inglés *Synchrotron Powder Diffraction*) fueron registrados en la línea 11-BM del Advanced Photon Source (APS), instalado en el Argonne National Laboratory (Chicago, EE.UU). Las muestras en polvo se colocaron en un capilar de borosilicato vítreo. Los parámetros de adquisición se indican en la Tabla 1 para cada conjunto de muestras analizadas.

**Tabla 1:** Parámetros de adquisición empleados durante la obtención de los diagramas de SPD.

Parámetros de adquisición	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Capítulo III.2)	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Capítulo III.4)
Intervalo ( $^{\circ}2\theta$ )	0.5-50.0	1.0-60.0
Paso ( $^{\circ}2\theta$ )	0.001	0.001
$\lambda$ (Å)	0.412435	0.41396
Diámetro del capilar (mm)	0.8	0.7
Velocidad de giro (Hz)	60	50

#### 2.1.4.-Difracción anómala de rayos X de sincrotrón (ASD)

Pese a la valiosa información estructural que proporciona el análisis de los diagramas de SPD, como se comentó anteriormente, existen situaciones en las que no es posible elucidar la distribución de dos iones en la estructura del compuesto de interés. Este hecho ocurre cuando ambos iones poseen factores de dispersión atómica de rayos X, también conocidos como factores de forma ( $f_0$ ), muy similares. Como dicho factor depende del número atómico del elemento en cuestión, los elementos próximos entre sí en la tabla periódica no pueden ser diferenciados mediante técnicas de rayos X convencionales, ni siquiera cuando la fuente de rayos X es un sincrotrón. En estos casos es necesario recurrir a una técnica conocida como dispersión anómala, (ASD, del inglés *Anomalous Synchrotron Diffraction*) que se ha empleado en los capítulos III.3 y III.4 de esta Tesis para diferenciar el La del Ho y del Eu, respectivamente.

Para los posibles lectores de esta memoria poco familiarizados con la técnica de dispersión anómala, se incluye a continuación una breve descripción del fundamento de la misma, así como el procedimiento seguido para la determinación de los factores de dispersión anómala y de las longitudes de onda empleadas en el registro de los diagramas de difracción correspondientes.

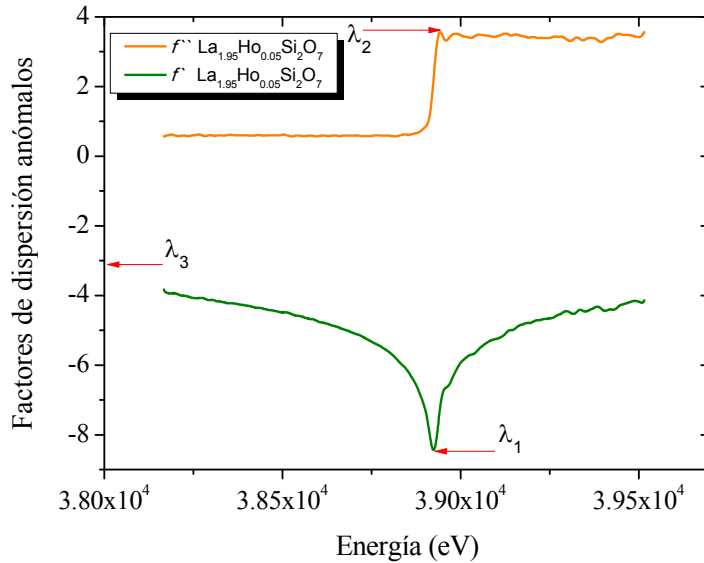
Cuando el fotón de rayos X incidente posee una energía relativamente baja éste no es absorbido por la muestra ya que no tiene la energía suficiente para promover electrones a los estados excitados de los átomos integrantes de la misma. En esta situación, el fotón es dispersado sin retardo y la probabilidad de que el fotón sea dispersado por el átomo se puede describir adecuadamente usando simplemente el factor de dispersión atómica “normal o elástica” ( $f_0$ ). Por el contrario, cuando el fotón incidente tiene una energía suficientemente elevada (próxima al borde de absorción del átomo en cuestión) pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: *i*) ciertos fotones son dispersados normalmente, *ii*) otros son absorbidos y re-emitidos con menor energía (fluorescencia) y *iii*) algunos fotones son absorbidos y re-emitidos con la misma energía. En este caso, el fotón es dispersado con retardo respecto al dispersado normalmente y la probabilidad de dispersión viene dada entonces por un número complejo de la forma:

$$f = f_0 + f' + f''i \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $f_0$  es el factor de dispersión atómica normal, mientras que  $f'$  y  $f''$  son la parte real e imaginaria, respectivamente, del factor de dispersión anómalo. A diferencia del factor elástico, el factor anómalo experimenta una importante variación con la energía del campo electromagnético aplicado en la proximidad de un salto de absorción. Para determinar el valor de  $f''$  se mide directamente la absorción o la fluorescencia de la muestra en función de la energía del haz de rayos X, ya que el valor de  $f''$  es proporcional a cualquiera de estas dos cantidades medibles. Por su parte, el valor de  $f'$  se calcula mediante la ecuación de Kramers-Kronig,<sup>10</sup> que relaciona  $f'$  y  $f''$ :

$$f''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega') \partial \omega'}{\omega^2 - \omega'^2} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

En el caso de los capítulos III.3 y III.4, donde se ha empleado la difracción anómala para diferenciar el La del Ho y del Eu, respectivamente, se decidió realizar los experimentos en condiciones anómalas para el lantano, debido a las características técnicas de la línea de difracción ID31 del ESRF, donde se realizaron los experimentos. En la Figura 2 se ha representado la variación de los factores  $f'$  y  $f''$  del lantano en el compuesto  $\text{La}_{1.95}\text{Ho}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_7$  en función de la energía del haz de rayos X, donde se observa el cambio drástico de los mismos a la energía correspondiente a su borde de absorción. Se comprobó que los valores obtenidos para  $f'$  y  $f''$  no están influenciados por la cantidad de Ho o Eu, ni por el polimorfo de la matriz.



**Figura 2:** Variación de los factores de forma  $f'$  y  $f''$  del Lantano en función de la energía del haz de rayos X. Los datos fueron registrados en la línea ID31 del ESRF para una muestra de  $\text{La}_{1.95}\text{Ho}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Una vez determinados los valores de  $f'$  y  $f''$  se procede a seleccionar las longitudes de onda ( $\lambda$ ) para el registro de los diagramas de difracción. Generalmente se selecciona una  $\lambda$  en el borde de absorción, una próxima al mismo y otra muy alejada de este. A estas  $\lambda$  el valor de  $f$  del elemento de interés sufre un cambio drástico (dispersión

anómala), pero el del otro elemento permanece inalterado, lo que posibilita la distinción de ambos elementos. De esta manera se determinó el punto de inflexión de la absorción, que equivale al valor mínimo de  $f''$  ( $\lambda_1 = 0.3187 \text{ \AA}$  o 38.90 keV en la Figura 2), así como el valor máximo de  $f'''$  ( $\lambda_2 = 0.3185 \text{ \AA}$  o 38.92 keV en la Figura 2). Adicionalmente se eligió un punto lejos del borde de absorción, concretamente a  $\lambda_3 = 0.3542 \text{ \AA}$  (35.00 keV). Se registraron entonces tres difractogramas por cada muestra y se refinaron los tres simultáneamente mediante el método de Rietveld, proporcionándole al programa los valores de  $f''$  y  $f'''$  del lantano calculados de la forma indicada anteriormente.

Los experimentos de difracción anómala de rayos X se registraron en el difractómetro de la línea ID31 de la fuente de radiación sincrotrón ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble (Francia). Los parámetros de adquisición se reportan en la Tabla 2 y fueron los mismos para las muestras de los capítulos III.3 y III.4. Las muestras en polvo se introdujeron en un capilar de vidrio de borosilicato. Gracias al fino diámetro del capilar no fue necesario tener en cuenta los efectos de absorción por parte de la muestra. Durante la adquisición de los datos el capilar se giró a 50 Hz con objeto de evitar efectos de orientación preferente.

**Tabla 2:** Parámetros de adquisición empleados durante la obtención de los diagramas de difracción anómala de rayos X de sincrotrón.

Parámetro de Adquisición	Valor
Intervalo ( $^{\circ}2\theta$ )	0.0-35.0
Paso ( $^{\circ}2\theta$ )	0.0005
$\lambda_1$ ( $\text{\AA}$ )	0.3187
$\lambda_2$ ( $\text{\AA}$ )	0.3185
$\lambda_3$ ( $\text{\AA}$ )	0.3542
Diámetro del capilar (mm)	0.4
Velocidad de giro (Hz)	50

### 2.1.5.-Difracción de neutrones (NPD)

La difracción de neutrones (NPD, del inglés *Neutron Powder Diffraction*) es una técnica muy útil para determinar elementos ligeros, y permite además obtener valores muy precisos de desplazamientos atómicos. Los experimentos de difracción de neutrones fueron llevados a cabo en el difractómetro de alta resolución y alto flujo de la línea D2B del Instituto Laüe-Langevin, Grenoble (Francia). Las muestras en polvo fueron empacadas en rotores de vanadio. Los datos se adquirieron usando una longitud de onda de 1.594 Å en el intervalo angular  $10^\circ < 2\theta < 160^\circ$ , con pasos de  $0.05^\circ$ .

## 2.2-Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Se emplearon las espectroscopias de resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico (MAS-NMR, del inglés *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{89}\text{Y}$  así como de  $^{139}\text{La}$  en estático, con objeto de estudiar el entorno local de estos núcleos en los distintos disilicatos de tierras raras analizados.

### 2.2.1- $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR se registraron en un espectrómetro Bruker Avance III WB 600 MHz, instalado en el CITIUS (Universidad de Sevilla). Las muestras en polvo se empaquetaron en rotores de zircona con un diámetro de 4 mm y se giraron a 10 kHz en el ángulo mágico ( $54^\circ 74'$ ). Se denomina así a este ángulo porque promedia el ensanchamiento producido por las interacciones anisotrópicas del desplazamiento químico y del acoplamiento dipolar, características de muestras sólidas, permitiendo la obtención de espectros de alta resolución.<sup>11</sup> Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de una duración de 2.5  $\mu\text{s}$  (un pulso de  $90^\circ$  equivale a 7.5  $\mu\text{s}$ ) y un tiempo de espera entre pulsos de 300 s, con una frecuencia de observación del  $^{29}\text{Si}$  de 119.23 MHz. Los desplazamientos químicos se refirieron a ppm de tetrametilsilano (TSM). Los espectros experimentales de  $^{29}\text{Si}$  NMR obtenidos fueron simulados usando una versión modificada del programa Bruker Winfit, el cual maneja la velocidad finita de giro en los experimentos MAS-NMR.<sup>12</sup>

### 2.2.2- $^{89}\text{Y}$ MAS-NMR

El itrio tiene un único isótopo estable, el  $^{89}\text{Y}$ , y por tanto una abundancia natural del 100%. Dicho núcleo es magnéticamente activo y presenta un spin nuclear de 1/2. A pesar de estos parámetros óptimos para la adquisición de espectros de NMR, el registro de espectros de  $^{89}\text{Y}$  no es fácil porque el valor de su constante giromagnética,  $\gamma$ , es muy bajo ( $-1.3163 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un núcleo se considera de bajo  $\gamma$  si  $\gamma < 2.673 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Los núcleos de bajo  $\gamma$  poseen una sensibilidad muy baja, dando lugar, como consecuencia, a espectros con escasa relación señal/ruido. Para mejorar dicha relación es necesario el uso de sondas especiales, además de ser necesario tiempos de relajación largos, lo cual repercute en la necesidad de tiempos de adquisición de datos muy prolongados. No obstante, la gran ventaja del núcleo  $^{89}\text{Y}$  es que el intervalo de desplazamientos químicos de Y en distintos entornos es muy extenso,<sup>13</sup> lo que posibilita una determinación prácticamente inequívoca de dichos entornos.<sup>14</sup>

Los espectros de  $^{89}\text{Y}$  MAS NMR se registraron en un espectrómetro Bruker Avance WB 300 MHz (7.0T) operando a 14.7 MHz, instalado en el CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Temperature et Irradiation, CNRS, Orléans, Francia). El material en polvo fue empaquetado en rotores de 7.0 mm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y girados a 4 kHz bajo el ángulo mágico en una sonda de doble resonancia “doble  $\gamma$ ” específicamente diseñada para trabajar a bajas frecuencias. Los desplazamientos químicos del núcleo  $^{89}\text{Y}$  fueron referenciados a una disolución 1 M de  $\text{YCl}_3$ . El tiempo de relajación spin-red ( $T_1$ ) del compuesto  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se estimó en 1300 s mediante un experimento de *saturation-recovery*. Los espectros fueron simulados usando la opción de ajuste de pico del software Origin 8.5, con un modelo Gaussiano-Lorentziano. Los parámetros de ajuste fueron la amplitud, posición, anchura de banda y la relación Gaussiana/Lorentziana.



### 2.2.3- $^{139}\text{La}$ NMR

El núcleo  $^{139}\text{La}$  presenta una abundancia natural del 99.9% y exhibe buena sensibilidad. Sin embargo, su spin nuclear es 7/2, por lo que se trata de un núcleo cuadrupolar, es decir, presenta una distribución de carga asimétrica entorno al núcleo. Este hecho dificulta la resolución de sus espectros debido al elevado ensanchamiento de éstos ocasionado por la existencia de interacciones cuadrupolares de segundo orden. Este tipo de interacciones en estado sólido son muy intensas y producen un ensanchamiento de las señales muy acusado.

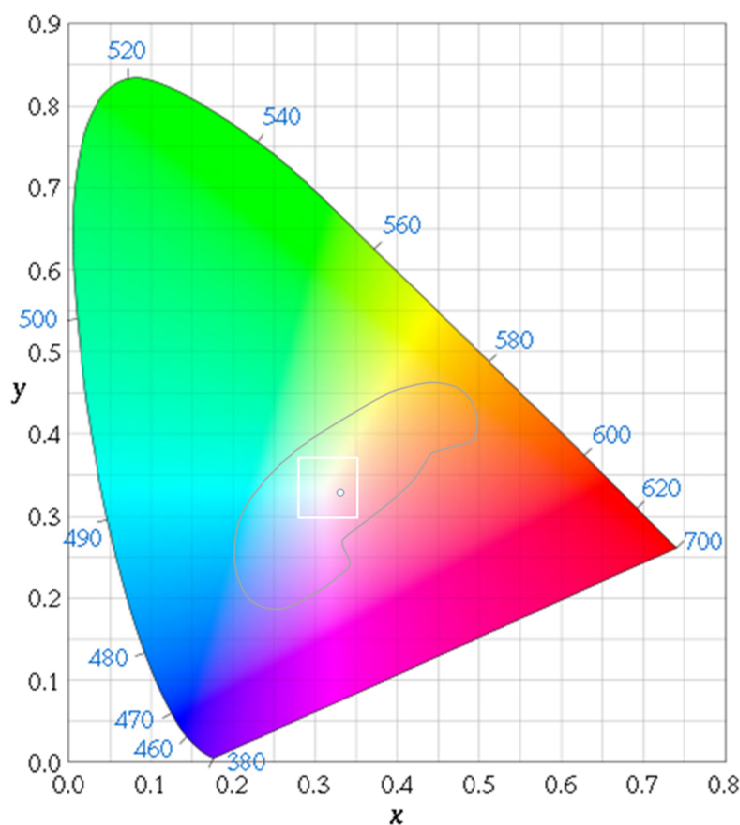
Los experimentos de  $^{139}\text{La}$  se registraron en condiciones estáticas en un espectrómetro Bruker Avance750 de 17.6 T con una sonda MAS de 4 mm. Se eligió un campo de radiofrecuencia de 50 kHz que produce pulsos  $\pi/2$  de 1.25  $\mu\text{s}$  que se usaron en experimentos Hahn Echo con un retraso del eco de 70  $\mu\text{s}$ . Para contenidos de lantano inferiores al 10% molar, fue necesario el empleo de un procedimiento VOCS (del inglés *Variable Offset Cumulative Spectra*) y de una secuencia de pulsos tipo Carr-Purcell-Meiboom-Gill para núcleos cuadrupolares, QCPMG,<sup>15</sup> de hasta 200 ecos separados por 40  $\mu\text{s}$ . Se registraron para cada muestra entre 2000 y 4000 scans, dependiendo del contenido en La.

### 2.2.4.- Fotoluminiscencia

Los espectros de excitación y de emisión de los fósforos analizados en esta Tesis Doctoral se registraron sobre las muestras en polvo usando un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog3. Las longitudes de onda de emisión y excitación empleadas para cada uno de los fósforos se encuentran detalladas en los capítulos correspondientes.

Las coordenadas cromáticas CIE (*Comission Internationale d'Eclavage*) de cada fósforo se obtuvieron a partir de su espectro de emisión correspondiente. Dichas coordenadas, situadas sobre el diagrama cromático CIE de 1931 para un observador estándar a 2° (Figura 3), indican la cromaticidad de la emisión.

Por otra parte, se analizó la dinámica de la luminiscencia de cada uno de los fósforos sintetizados para conocer el tiempo de vida media de las emisiones y determinar tanto la concentración óptima de dopante como los posibles fenómenos de transferencia de energía. Para ello se procedió a la excitación de los fósforos en polvo con un láser pulsado de Nd:YAG (SpectraPhysics DCR 2/2A 3378), usando la longitud de onda adecuada a cada fósforo según se muestra en la Tabla 3.



**Figura 3:** Diagrama cromático CIE. Se ha incluido una región en forma de elipse que se denomina región de luz blanca. La región de luz blanca ideal se ha delimitado por un rectángulo blanco y, finalmente, el punto de luz blanca ( $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$ ) se ha señalado con un círculo.

**Tabla 3:** Longitudes de onda utilizadas para estudiar la dinámica de la luminiscencia en cada uno de los fósforos indicados.

Fósforo	G-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : xHo <sup>3+</sup>	A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : xEu <sup>3+</sup>	δ-Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : xDy <sup>3+</sup>	δ-Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : xEu <sup>3+</sup> /yTb <sup>3+</sup>
$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	532	266	355	355/532 <sup>†</sup>

En todos los casos se emplearon pulsos de 10 ns de anchura y 10 Hz de velocidad de repetición. La luminiscencia fue dispersada con un monocromador Princeton Instruments (Acton SP2500) y detectada con un fotomultiplicador Thorn Emi QB9558.

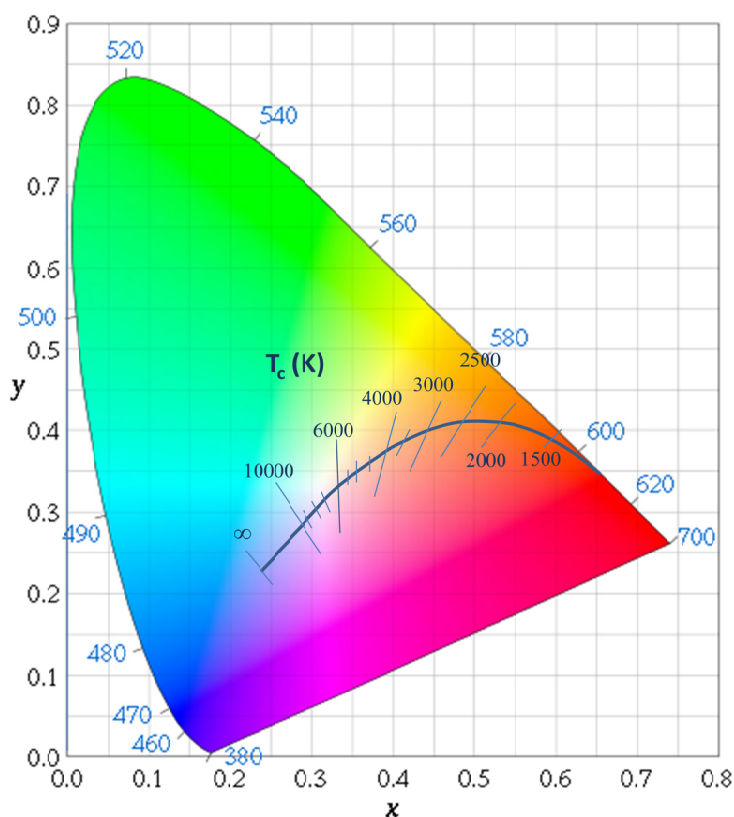
Finalmente, en el caso de los fósforos emisores de luz blanca analizados en el capítulo III.5, se calculó la temperatura del color correlacionada (CCT, del inglés *Correlated Color Temperature*) a partir de las coordenadas cromáticas mediante la ecuación de McCamy<sup>16</sup> Para posibles lectores de esta memoria poco familiarizados con el concepto de CCT se incluye a continuación una breve descripción de este parámetro así como de la forma de calcular su valor.

### 2.2.5.-Luz blanca y temperatura del color

En el diagrama cromático CIE de la Figura 3, el punto de coordenadas  $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$ , se conoce como punto de luz blanca puro y se corresponde con el lugar geométrico donde existe una misma proporción de los tres colores primarios (rojo, verde y azul).<sup>17</sup> Además, en el diagrama cromático se ha incluido una región con forma de elipse que se conoce como región de luz blanca. Por último, la superficie rectangular que se ha dibujado en el interior de la elipse se conoce como región de luz blanca ideal, y corresponde al intervalo  $x = 0.28-0.35$ ;  $y = 0.30-0.37$ .<sup>18</sup>

<sup>†</sup> En el caso de la muestra bidopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ), se excitó tanto a 355 nm como 532 nm con objeto de estudiar la dinámica de la luminiscencia.

La apariencia del color de una fuente de luz blanca se estima con referencia a la radiación del cuerpo negro. El diagrama cromático CIE 1931 muestra una línea en su parte central denominada “locus Planckiano” (figura 4), que son las coordenadas cromáticas del cuerpo negro en el rango de temperatura de 1000 a 20000 K. Es decir, los colores del locus Planckiano se pueden especificar mediante la temperatura del cuerpo negro en Kelvin, y este valor se conoce como “temperatura del color”.



**Figura 4:** Diagrama cromático CIE con el locus Planckiano.

Los colores del locus Planckiano entre 2500 K y 20000 K se pueden considerar como luz blanca, de manera que 2500 K sería un blanco rojizo y 20000 K, un blanco azulado. Así, por ejemplo, la luz del día presenta un espectro similar al de un cuerpo negro con una CCT de 6505 K. Este color es un estándar de la CIE que se conoce como “Iluminante D65” y presenta coordenadas cromáticas  $x = 0.31271$ ,  $y = 0.32902$ .

Es importante conocer la temperatura del color de una luz blanca que vaya a emplearse para iluminación de interiores ya que una luz blanca cálida (es decir, con baja temperatura de color) es relajante y con este propósito se emplea en determinados lugares públicos, como centros comerciales, restaurantes, etc., mientras que la luz blanca más fría (es decir, con temperatura de color más elevada) favorece la concentración y por ello se emplea en oficinas, aulas, etc. Así, aunque un fósforo de luz blanca presente coordenadas cromáticas que no corresponden exactamente con el punto de luz blanca (0.33, 0.33) del diagrama cromático CIE 1931, el desplazamiento del color a lo largo del locus Planckiano entre 2500 K y 20000 K se acepta generalmente como luz blanca para iluminación general con el propósito comentado anteriormente.

Estrictamente hablando, la temperatura del color no se puede emplear para coordenadas cromáticas que están fuera del locus Planckiano. Para estos casos se emplea la denominada temperatura del color correlacionada (CCT, del inglés *Correlated Color Temperature*). La CCT es la temperatura del cuerpo negro cuyo color se parece más al de la fuente de luz en cuestión. Para calcular la CCT se emplea un diagrama cromático mejorado respecto al CIE 1931, donde, por definición, las líneas iso-CCT son perpendiculares al locus Planckiano, lo cual no ocurre en el caso del diagrama CIE 1931. Este nuevo diagrama se conoce como CIE 1960 ( $u, v$ ). Sin embargo, los métodos para calcular la CCT basados en este diagrama CIE 1960 son complicados y tediosos. McCamy ideó en 1992<sup>16</sup> una ecuación simple para calcular CCT a partir de las coordenadas cromáticas ( $x, y$ ) CIE 1931:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.33 \quad (\text{Ec 2.3})$$

en donde  $n = (x - x_e)/(y - y_e)$  es la inversa de la pendiente de la línea, siendo el valor de  $x_e = 0.332$  y de  $y_e = 0.186$  el valor del epicentro. Esta ecuación es la que se ha empleado en el capítulo III.5 para calcular la CCT de los fósforos blancos sintetizados.

### **3.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Para la determinación de parámetros como morfología, tamaño de las partículas y análisis elemental semicuantitativo, se procedió al estudio de los productos de reacción bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Micrography*). Para ello se utilizó un microscopio Hitachi S5200 equipado con una sonda LINK Pentafet ATW y ventanas para el análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX, del inglés *Energy Dispersión X-Ray*). Para realizar la inspección de las muestras en el microscopio se depositó el material en polvo sobre una resina de carbono pegado sobre un porta-muestras de cobre. Dado el carácter poco conductor de los disilicatos analizados, fue necesario recubrir las muestras con oro mediante un metalizador para la correcta visualización de las partículas.

## ANEXO 1: BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE RIETVELD Y DE LE BAIL

### A.1.- Método de Rietveld

En materiales de naturaleza policristalina en polvo, como los que se estudian en la presente Tesis Doctoral, la interacción entre un haz de rayos X o de neutrones con la muestra genera un diagrama de difracción. La forma del perfil de tales diagramas están principalmente determinadas por las características cristalográficas de la celda unidad del compuesto analizado, aunque también estarán influenciadas por las características microestructurales de la muestra (tamaño de partícula, tamaño de cristalito, orientación preferente de ciertos planos cristalográficos, presencia de tensiones y estrés residual, etc.), así como por el tipo de fuente de radiación, parámetros instrumentales y de la calidad de la preparación llevada a cabo de la muestra para la adquisición de los datos.

Para poder descifrar la estructura cristalina tridimensional de un material a partir de la proyección unidimensional de su red recíproca, es decir, de su diagrama de difracción en polvo se analizaron los difractogramas de todos los compuestos sintetizados en la presente Tesis Doctoral por el método de Rietveld. Este método fue desarrollado por el Dr. H. Rietveld en 1969 para datos de difracción de neutrones,<sup>7</sup> y modificado por Cox,<sup>19</sup> Young<sup>20</sup> y Thomas<sup>21</sup> para datos de rayos X. El método de Rietveld se basa en la suposición de que el diagrama de difracción medido, generalmente como intensidad vs.  $2\theta$ , se puede aproximar mediante un modelo que contiene parámetros tanto instrumentales como estructurales. De esta manera, toda la información contenida en el espectro de difracción se parametriza en un modelo que trata de emular al difractograma experimental, ajustándose de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con el modelo empleado difieran lo mínimo posible. El método de Rietveld minimiza la siguiente función residual:<sup>22</sup>

$$\rho = \sum_i^N w_i [y_i - y_{ic}]^2 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde N es igual al número total de posiciones  $2\theta_i$ ;  $w_i$  es el factor de peso (peso estadístico para cada reflexión);  $y_i$  equivale al número de cuentas experimentales para cada ángulo  $\theta_i$  e  $y_{ic}$  es el número de cuentas calculadas para cada ángulo  $2\theta_i$  a partir de la expresión:

$$y_i = S \sum_k L_k |F_k|^2 \varepsilon(2\theta_i - 2\theta_k) T_k P_k + 2y_{bi} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

En la anterior ecuación:

- k es el número de reflexiones que contribuyen a la observación  $y_i$  en una posición  $2\theta_i$ ,
- S es el factor de escala de la fase pura estudiada. Depende de la cantidad de muestra irradiada, de la intensidad de la radiación, de la óptica instrumental usada y de la eficiencia cuántica del detector.
- $L_k$  se corresponde con el factor de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión k.
- El término  $\varepsilon(2\theta_i - 2\theta_k)$  hace referencia a la función que describe el perfil del diagrama (la forma del pico de la reflexión k). Existen varios tipos de funciones que pueden ser empleadas dependiendo de la forma del perfil.
- $T_k$  es el factor de absorción. Depende del espesor de la muestra, de la geometría de difracción y del coeficiente de absorción  $\mu$ .
- $P_k$  equivale a la función de orientación preferente de la muestra.
- $y_{ib}$  es la intensidad del fondo continuo en la posición  $\theta_i$ .
- $F_k$  es el factor de estructura de la reflexión k, que depende del tipo de átomos y de su distribución en la celda unidad. Se define como:

$$F_k = \sum_j N_j f^0 e^{\left[-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]} e^{[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)]} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde los índices  $h, k$  y  $l$  son los índices de las reflexiones  $K$ , los términos  $x_j, y_j, z_j$ , son las coordenas fraccionales del átomo j en el modelo,  $N_j$  es el factor de ocupación de



cada sitio cristalográfico en la celda unidad,  $F^0$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$  y  $B$  es el parámetro de desplazamiento atómico del átomo  $j$ .

Así pues, son necesarios dos tipos de datos para obtener las intensidades calculadas para las diferentes reflexiones de cada una de las fases presentes en la muestra:

- 1) **Parámetros atómicos:** parámetros de celda unidad, grupo espacial, posiciones atómicas, factores de desplazamiento (iso o anisotrópicos) y factores de ocupación.
- 2) **Parámetros globales:** engloba a un conjunto de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma donde afecten. Entre ellos se encuentran el factor de escala del difractograma, desplazamiento del cero, los parámetros que permiten describir el fondo y la forma de los picos, factores de escala de cada fase en el caso de que se estudien mezcla de compuestos cristalinos, coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente, coeficientes que corrigen el fenómeno de extinción, parámetros que corrigen la absorción, así como de la absorción en superficies rugosas, valores de la celda unidad, etc.

Durante el refinamiento estructural se intenta minimizar el valor del residual  $\rho$  (ecuación 2.4). Lo ideal sería que  $\rho$  fuera igual a 0. Para ello se aplica generalmente una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de parámetros (el que de un valor de  $\rho$  más bajo) a través de varios ciclos de mínimos cuadrados. Aunque existe una serie de recomendaciones para realizar de manera satisfactoria el refinamiento, como por ejemplo las recogidas por McCusker et al.,<sup>23</sup> esta rutina de minimización de  $\rho$  dependerá para cada muestra, aunque éstas estén registradas bajo la misma fuente y equipo. El refinamiento es por tanto un proceso tedioso que puede llegar a necesitar varias semanas hasta llegar a una solución con sentido químico-físico.

Existen varios tipos de software capaces de realizar el refinamiento a partir de las directrices impuestas por el usuario. Concretamente, durante el transcurso de la presente Tesis Doctoral se han empleado dos softwares diferentes:

- 1) *Topas academic-jEdit*: *Topas academic* es un software comercial que permite la solución, refinamiento e interpretación de diagramas de difracción. Es posible hacer funcionar el software a través de un editor de texto llamado *jEdit*, de distribución libre.<sup>24,25,26</sup> El programa cuenta con un potente lenguaje de macros que posibilita un amplio control sobre los parámetros que describen los perfiles de difracción. Además, es posible personalizar y crear nuevos macros.
- 2) *Jana2006*: Se trata de otro software cristalográfico que permite analizar los perfiles de los diagramas de difracción con el fin de obtener información estructural. Posee la ventaja de ser un software libre,<sup>27</sup> y ser de fácil uso. No obstante, el software presenta algunas limitaciones con respecto a TOPAS-jEdit.

### A.2.- Método de Le Bail

Si bien en la base de datos cristalográficos se encuentran descritos modelos estructurales para la mayoría de los  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  puros, esta no es la situación para los compuestos resultantes de disoluciones sólidas de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Para aquellos casos en donde solamente se encuentran disponible un modelo estructural parcial, las intensidades calculadas inicialmente por el método de Rietveld pueden desviarse significativamente de las observadas, por lo que puede ser complicado realizar un refinamiento inicial de los parámetros del perfil. En estos casos es habitual comenzar el proceso de refinamiento mediante un enfoque que no contemple ningún modelo estructural y en donde las intensidades de las reflexiones se ajusten simplemente a las observadas, con objeto de obtener los parámetros del perfil.<sup>22,23,28</sup> A este tipo de procedimientos se les conoce como *whole pattern fitting* o *profile matching*, y son la

base de los métodos de Pawley y de Le Bail. Concretamente, el método de Le Bail<sup>6</sup> fue muy usado durante la presente Tesis Doctoral y hace uso del algoritmo propuesto por Rietveld, aunque otorga inicialmente un valor arbitrario e igual a todos los factores de estructura  $F_k$ . Este parámetro es ajustado reiteradamente mediante un procedimiento de mínimos cuadrados junto con los perfiles de picos y parámetros de la celda unidad, no considerando, por tanto, ni los parámetros atómicos ni la escala de intensidad.<sup>29</sup> De esta manera es posible obtener información sobre los parámetros de la celda unidad y sobre el tamaño y tensiones de los dominios cristalinos lo que permite obtener los parámetros del perfil de difracción sin la necesidad de disponer de un modelo estructural previamente. Este método fue empleado como etapa previa a los refinamientos estructurales llevados a cabo por el método de Rietveld.

## REFERENCIAS

- [1] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [2] Nekrasov I. Y., Kashirstseva G. A. Phase relations in system  $Y_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  at 300-650 °C and  $P_{H_2O}=1$  kilobar. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 231, 1976, 166-169.
- [3] Ito J., Johnson. *Am. Mineral.* 53, 1968, 1940-1952.
- [4] Moya J. S., Díaz M., Serna C. J. Mello-Castanho S. Formation of nanocrystalline yttrium disilicate powder by an oxalate gel method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1998, 1381-1384.
- [5] Díaz M., García-Cano I., S. Mello-Castanho J. S., Moya M. A., Rodríguez J. Synthesis of nanocrystalline yttrium disilicate powder by a sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids*, 289, 2001, 151-154.
- [6] Le Bail A., Duroy H. Fourquet J. L. (1988). Ab-initio structure determination of  $LiSbWO_6$  by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* 23, 1988, 447-452.
- [7] Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. App. Cryst.*, 2, 1969, 65-71.
- [8] Taylor D., Thermal Expansion data. 3. Sesquioxides,  $M_2O_3$ , with the corundum and the A-, B- and C-  $M_2O_3$  structures, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, 1984, 92-98.
- [9]<http://www.esrf.eu/cms/live/live/en/sites/www/home/about/synchrotron/science/synchrotron.html>
- [10] [http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS\\_kk.html](http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_kk.html)
- [11] Duer M. J. Solid state NMR spectroscopy, principles and applications, Blackwell Science, 2002.
- [12] Massiot D., Fayon F., Capron M., King L., Le calvé S., Alonso B., Durad J. O., Bujoli, B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one- and two-dimensional solid state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 40, 2002, 70-76.
- [13] Thompson A. R., Oldfield E. Solid-state Scandium-45, Yttrium-89, and Lanthanum-139 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1, 1987, 27-29.
- [14] Becerro A. I., Escudero A., Florian P., Massiot D., Alba M. D. Revisiting  $Y_2Si_2O_7$  and  $Y_2SiO_5$  polymorphic structures by  $^{89}Y$  MAS-NMR spectroscopy. *J. Solid State Chem.*, 177, 2004, 2783-2789.

- [15] Dey K. K., Ash J. T., Trease N. M., Grandinetti P. J. Trading Sensitivity for Information: Carr–Purcell–Meiboom–Gill Acquisition in Solid-State NMR. *J. Chem. Phys.*, 133, 2010, 054501.
- [16] McCamy C. S. Correlated Color Temperature as an Explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.*, 2, 1992, 142-144.
- [17] Grum, F., and Bartleson, C. J., Optical Radiation Measurement, Volume 2, Color Measurement, Academic Press, New York, 1979.
- [18] Sayed F. N., Grover V., Dubey K. A., Sudarsan V., Tyagi A. K. Solid state white light emitting systems based on CeF<sub>3</sub>: RE<sup>3+</sup> nanoparticles and their composites with polymers. *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 2011, 445–453.
- [19] Cox D. E. Jasting J. B., Thomlison W., Prewitt C. T., Application of synchrotron radiation to high-resolution powder diffraction and Rietveld refinement. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 208, 1983, 573-578.
- [20] Young R. A., Mackie P. E., Von Dreele R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to X-Ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 1977, 262-269.
- [21] Thomas, J.O., Mamros G. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. Appl. Cryst.* 23, 1988, 447-452.
- [22] Esteve V., El método de Rietveld, Ed.: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.
- [23] McCusker L. B., Von dreele R. B., Cox D. E., Louer D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 32, 1999, 36-50.
- [24] <http://www.jedit.org/>
- [25] Evans J. S. O. Advanced input files and parametric quantitative analysis using Topas. *Materials Science Forum*, 651, 2010, 1-9.
- [26] Coelho A. A., Evans J. S. O., Evans I. R., Kern A., Parsons S. The TOPAS symbolic computation system. *Powder Diffr.*, 26, 2011, S22-S25.
- [27] <http://jana.fzu.cz/>
- [28] Le Bail A., Duroy H. Fourquet J. L. (1988). Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* 23, 1988, 447-452.
- [29] Escudero A. Síntesis y caracterización estructural de sistemas binarios de disilicatos de tierras raras. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. 2007.



# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---





# **CAPÍTULO III.1**

## **ESTUDIO DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA DE LOS DISILICATOS DE TIERRAS RARAS**

---

## 1.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Como se ha comentado en la introducción de la presente Tesis Doctoral, los disilicatos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) exhiben una elevada estabilidad térmica así como una fuerte resistencia a la oxidación a alta temperatura. Estas características los han convertido en materiales muy útiles en el campo de las cerámicas estructurales avanzadas basadas en silicio (SBCs, del inglés *silicon-based ceramics*), como el  $\text{SiC}$ ,<sup>1</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,<sup>2,3,4,5,6</sup>  $\text{MoSi}_2$ ,<sup>7</sup> y distintos composites de SBCs,<sup>8,9,10</sup> que se emplean para aplicaciones estructurales a alta temperatura. En este sentido, los  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  aparecen en las regiones intergranulares de las SBCs cuando éstas son sinterizadas con ayuda de óxidos de RE y se ha demostrado que estas fases secundarias contribuyen a mantener las propiedades mecánicas a alta temperatura de la SBC. Además, los  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son materiales útiles como recubrimientos protectores ambientales (ETBCs, del inglés *Environmental/Thermal Barrier Coatings*) de SBCs ya que evitan su oxidación y/o corrosión superficial a alta temperatura.<sup>11,12,13,14,15,16,17</sup>

Un factor clave para mantener las propiedades mecánicas a alta temperatura de la SBC sinterizada con ayuda de óxidos de tierras raras, es que el grado de ajuste entre la expansión térmica de la SBC y del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que se encuentra en la región intergranular como consecuencia del proceso de sinterizado, sea máximo. De esta manera se evitaría la aparición de estrés interno durante la temperatura de operación de la SBC. Asimismo, en el caso del empleo de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como ETBCs, el correcto ajuste entre el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento protector y de la SBC evitaría la formación de canales de entrada de oxígeno o gases indeseables para el sistema. Por tanto el conocimiento de la expansión térmica de los diferentes  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y sus polimorfos es de vital importancia tanto para la sinterización de SBCs como para el diseño de ETBCs basados en  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Los coeficientes de expansión térmica (CTE, del inglés *Coefficient of Thermal Expansion*) de las SBCs se encuentran descritos en la bibliografía y son los siguientes:

$4.5.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (SiC),<sup>18,19</sup>  $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),<sup>18,19</sup> y  $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (MoSi<sub>2</sub>).<sup>10</sup> Sin embargo, pese a la indiscutible importancia del conocimiento de las propiedades térmicas de los RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, se han encontrado contados estudios al respecto, que proporcionan sólo los valores del CTE de algunos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE=Y, Sc, Yb y Lu) (Tabla 1). Debe de puntualizarse que aunque los valores mostrados en la Tabla 1 fueron obtenidos mediante métodos diferentes, dependiendo del autor, no existen diferencias importantes entre los valores reportados para un mismo compuesto, como se puede observar. Por otro lado, estos datos revelan que los valores de CTE varían notablemente dentro de un mismo RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> según sea su estructura cristalina (véanse los CTE de los distintos polimorfos del Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Esta observación es consistente con el comportamiento térmico de los óxidos y oxiortosilicatos de tierra rara (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, respectivamente), que exhiben marcadas diferencias en cuanto a los valores de CTE entre sus distintos polimorfos.<sup>20,21</sup>

**Tabla 1:** Valores de CTE descritos en la bibliografía para distintos compuestos de RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Los autores de las tres últimas entradas no indicaron el intervalo de temperatura donde es aplicable el coeficiente (HTXRD = *High Temperature X-Ray Diffraction*; HT = *High temperature*).

Material	CTE (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Tipo de medida
α-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>22</sup>	8.0 (293-1473 K)	HTXRD
β-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>22</sup>	4.1 (293-1673 K)	HTXRD
δ-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>22</sup>	8.1 (293-1673 K)	HTXRD
γ-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>22</sup>	3.9 (293-1473 K)	HTXRD
γ-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>23</sup>	2.2 (504 K)	HTXRD
	3.8 (1473 K)	
γ-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>24</sup>	3.9 (293-1527 K)	HT dilatometría
γ-Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>13</sup>	4.6 (293-1273 K)	HT dilatometría
β-Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>15</sup>	5.4 (293-1773 K)	No descrito
β-Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>15</sup>	4.1 (293-1773 K)	No descrito
β-Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>25</sup>	~4.5	HT dilatometría
β-Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>26</sup>	3.62	No descrito
β-Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>26</sup>	3.8	No descrito

En base a los antecedentes expuestos, se planteó como objetivo del presente capítulo el estudio pormenorizado del comportamiento térmico de un conjunto amplio de disilicatos de tierra rara, desde el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  al  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que permita conocer la influencia, tanto de la naturaleza de la RE como de la estructura cristalina de los polimorfos correspondientes.

## 2.- HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

Dados los antecedentes expuestos sobre el comportamiento de los distintos polimorfos de los óxidos y oxiortosilicatos de tierra rara así como del disilicato de itrio, y el hecho conocido del elevado polimorfismo de la familia de compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , se espera observar diferencias sustanciales en cuanto al comportamiento térmico de un polimorfo de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  respecto a otro para una misma RE. Si esta hipótesis se confirma para el conjunto de miembros de la familia de disilicatos de RE, debe explicarse el hecho por alguna relación entre la estructura cristalina de los polimorfos y su comportamiento térmico. En cuanto a la influencia de la naturaleza de la RE, no existen antecedentes suficientes para lanzar una hipótesis razonable.

La metodología empleada para alcanzar los objetivos planteados consta de las siguientes etapas:

- 1) Síntesis de un conjunto amplio de miembros de la familia  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  variando la naturaleza de la tierra rara y las temperaturas de síntesis para obtener los polimorfos estables de cada uno de ellos.
- 2) Determinación de los parámetros de red de cada compuesto  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sintetizado mediante el análisis de los diagramas de HTXRD (del inglés *High Temperature X-Ray Diffraction*) registrados a temperaturas crecientes dentro del intervalo de estabilidad de cada polimorfo.
- 3) Análisis pormenorizado de la expansión de la celda unidad en función de la estructura cristalina de cada polimorfo de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

- 4) Cálculo del coeficiente de expansión térmica a partir de la evolución del volumen de la celda unidad correspondiente con la temperatura. Para ello se ha seguido la metodología propuesta por Dolan et al.<sup>22</sup> para el caso del  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Dichos autores calcularon un coeficiente de expansión térmica que ellos denominaron ABCTE (del inglés *Apparent Bulk Coefficient Of Thermal Expansion*) a partir de la representación del valor  $(\Delta V/V_{303\text{ K}})/3$  vs.  $\Delta T$ , siendo  $\Delta V = V - V_0$  (donde  $V$  es el volumen de la celda unidad calculado a cada temperatura y  $V_0$  hace referencia al volumen de la celda unidad calculado a 303 K). Por su parte,  $\Delta T$  es el intervalo de temperatura en el cual han sido registrados los datos de HTXRD:  $\Delta T = T - T_0$ , donde  $T_0 = 303\text{ K}$ . Las curvas así obtenidas se ajustan a una línea y se toma la pendiente como el valor del coeficiente ABCTE.
- 5) Análisis de los coeficientes ABCTE calculados respecto al polimorfismo de la familia  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

### 3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- Síntesis

Todos los disilicatos de tierras raras analizados en el presente capítulo, exceptuando  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , se sintetizaron siguiendo el método sol-gel como se detalló en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 13) de la presente Tesis Doctoral. Los xerogeles obtenidos se calcinaron a diferentes temperaturas (Tabla 2), seleccionadas en base al diagrama de Felsche<sup>27</sup> (Figura 1 del capítulo 1 de esta Tesis Doctoral), con objeto de obtener el polimorfo  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  deseado. Para sintetizar el compuesto  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se siguió un método basado en la pirólisis de aerosoles, como se describió en el capítulo “Materiales y Métodos” de esta memoria, con calcinación posterior del producto obtenido a la temperatura indicada en la Tabla 2.

**Tabla 2:** Temperaturas de calcinación ( $T_c$ ) y tiempos ( $t_c$ ) empleados para obtener los diferentes polimorfos de los compuestos  $RE_2Si_2O_7$ . Se incluyen además los intervalos de temperatura en los que se determinaron los valores de ABCTE.

$RE_2Si_2O_7$	$T_c$ (K)	$t_c$ (h)	Intervalo de temperatura (K)
A- $Nd_2Si_2O_7$	1473	24	303-1473
A- $Pr_2Si_2O_7$	1573	24	303-1573
A- $La_2Si_2O_7$	1373	15	303-1373
G- $Nd_2Si_2O_7$	1873	48	303-1873
G- $Pr_2Si_2O_7$	1873	48	303-1648 1648-1873
G- $La_2Si_2O_7$	1873	48	303-1073 1073-1673
$\alpha$ - $Dy_2Si_2O_7$	1648	96	303-1648
$\alpha$ - $Gd_2Si_2O_7$	1573	96	303-1573
$\beta$ - $Sc_2Si_2O_7$	1573	24	303-1873
$\beta$ - $Lu_2Si_2O_7$	1573	24	303-1823
$\beta$ - $Yb_2Si_2O_7$	1573	48	303-1873
$\beta$ - $Er_2Si_2O_7$	1873	48	303-1873
$\gamma$ - $Ho_2Si_2O_7$	1748	24	303-1748
$\delta$ - $Dy_2Si_2O_7$	1873	48	303-1423
$\delta$ - $Gd_2Si_2O_7$	1873	48	303-1873

### 3.2.- Técnicas de caracterización

La evolución de los parámetros de red con la temperatura se estudió *in situ* mediante *difracción de rayos X de alta temperatura (HTXRD)* en un difractómetro Advance Bruker (karlsruhe, Germany), cuya descripción se encuentra en el capítulo “Materiales y Métodos” de esta memoria (pág. 16). Cada muestra fue calentada desde 303 K hasta la temperatura deseada (Tabla 2) a una velocidad de 25 K/min. El intervalo de temperatura analizado se varió en cada muestra, siguiendo el diagrama Felsche,<sup>27</sup> con objeto de evitar transiciones de fase en cada polimorfo analizado.

**Tabla 3:** Grupo espacial de simetría (G.E.S) y parámetros de celda unidad obtenidos para cada material a 303 K. Los detalles concreto sobre el registro de los diagramas de difracción se pueden encontrar en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 16) de la presente Tesis Doctoral.

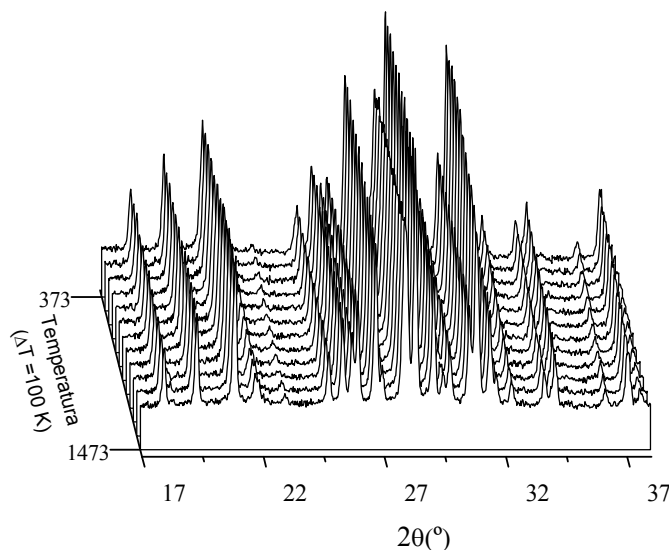
$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	G.E.S	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P4_1$	6.8306(4)	6.8306(1)	24.824(1)	90	90	90	1158.20(6)
A-Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P4_1$	6.7678(1)	6.7678(1)	24.624(1)	90	90	90	1127.87(5)
A-Nd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P4_1$	6.7282(4)	6.7282(4)	24.496(2)	90	90	90	1108.94(6)
$\delta$ -Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$Pnam$	13.8621(3)	5.0523(1)	8.3003(1)	90	90	90	581.31(4)
$\delta$ -Dy <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$Pnam$	13.7231(4)	5.0290(2)	8.2028(2)	90	90	90	566.10(3)
$\beta$ -Er <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C2/m$	6.8496(5)	8.9403(6)	4.7214(4)	90	101.728(5)	90	283.09(4)
$\beta$ -Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C2/m$	6.8009(1)	8.8768(1)	4.7079(1)	90	101.988(1)	90	278.02(1)
$\beta$ -Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C2/m$	6.7699(1)	8.8430(2)	4.7160(1)	90	101.987(1)	90	276.17(1)
$\beta$ -Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C2/m$	6.5353(3)	8.5348(4)	4.6798(2)	90	102.612(2)	90	275.73(2)
$\gamma$ -Ho <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P2_1/c$	4.6908(2)	10.8581(5)	5.5878(2)	90	96.0154(2)	90	283.04(2)
G-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P2_1/c$	5.4075(5)	8.7933(8)	14.280(1)	90	112.751(3)	90	626.17(8)
G-Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P2_1/c$	5.4024(6)	8.6780(9)	14.068(1)	90	112.499(5)	90	609.33(7)
G-Nd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P2_1/c$	5.3977(2)	8.6309(3)	14.016(8)	90	112.474(5)	90	603.38(6)
$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P-1$	6.6633(6)	6.7127(7)	12.151(1)	94.320(6)	90.633(6)	91.404(5)	541.74(8)
$\alpha$ -Dy <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$P-1$	6.6088(5)	6.6606(6)	12.070(1)	94.388(6)	90.777(5)	91.656(5)	529.46(7)

Para el cálculo de los parámetros de celda unidad se analizaron los diagramas de HTXRD mediante el método LeBail con el software Topas,<sup>28</sup> refinando los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala y los parámetros de red. Los grupos espaciales empleados en cada refinamiento, así como los parámetros de red determinados a temperatura ambiente, se muestran en la Tabla 3.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1.- Comportamiento de los parámetros de celda unidad con la temperatura

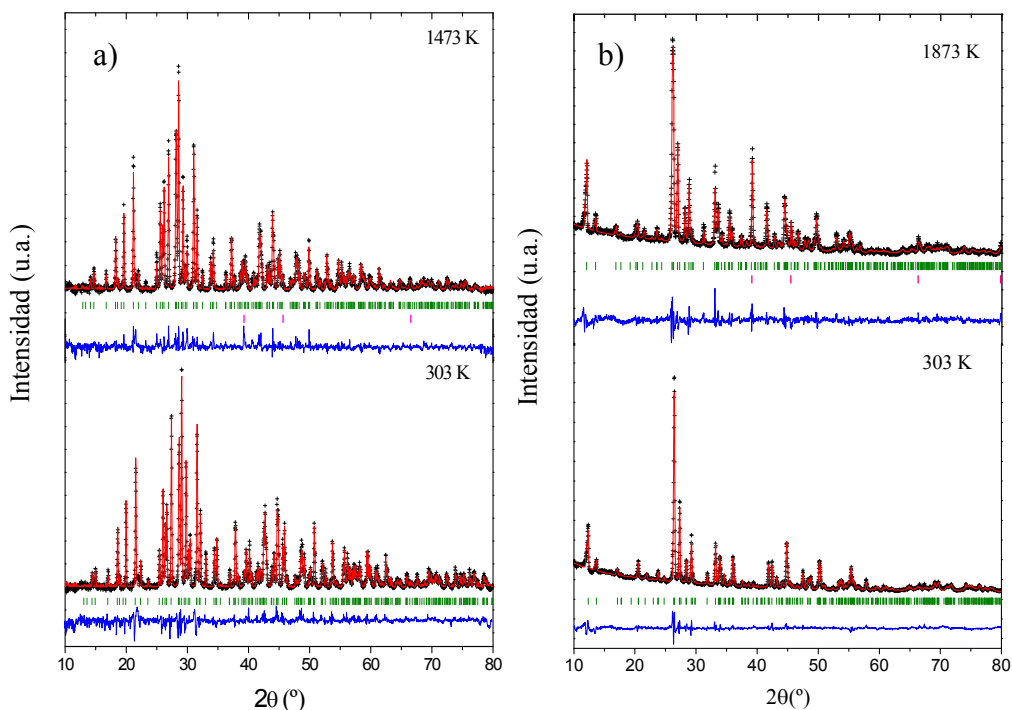
Se verificó inicialmente la estabilidad de las fases de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sintetizadas para cada intervalo de temperaturas analizado. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 1 los diagramas HTXRD registrados para el compuesto  $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  conforme aumenta la temperatura, donde no se observan nuevas reflexiones ni la desaparición de otras ya existentes, demostrándose así la estabilidad de la fase dentro del intervalo de temperaturas analizado. El mismo comportamiento fue observado para el resto de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  estudiados.



**Figura 1:** Porciones representativas de los diagramas HTXRD registrados para el compuesto  $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a temperaturas crecientes. Todas las reflexiones casan con el PDF 00-022-1177 correspondiente a  $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



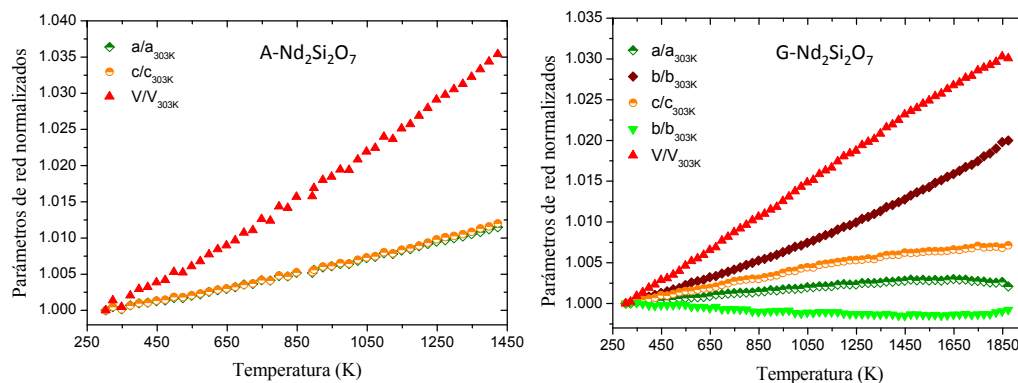
Como se ha detallado en la sección anterior, cada uno de los diagramas de HTXRD se analizó mediante el método Le Bail (detallado en el anexo del capítulo de “Materiales y Métodos” de esta memoria) con objeto de obtener los parámetros correspondientes de celda unidad a cada temperatura. En la Figura 2 se muestra el diagrama de HTXRD experimental, el ajuste y la curva diferencia correspondiente a los compuestos A- y G- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , tanto a temperatura ambiente como a la temperatura máxima de estudio de cada uno de ellos.



**Figura 2:** Diagramas de HTXRD experimentales (cruces negras), calculados (línea roja), y curvas diferencia (línea azul) para a) A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a 303 K y 1473 K y b) G- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a 303 K y 1873 K. Se han incluido la posición de las reflexiones como marcas verticales verdes (fase disilicato) y magenta (Pt del portamuestra).

La evolución de los parámetros de celda unidad vs. temperatura para ambas fases de  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se muestran en la Figura 3. Se observa que, mientras que los parámetros de celda unidad de la fase A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  exhiben una expansión térmica isotrópica, los de G- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  muestran un comportamiento claramente anisotrópico, presentando el parámetro  $b$  mayor grado de expansión comparado con el parámetro  $a$ , el cual varía

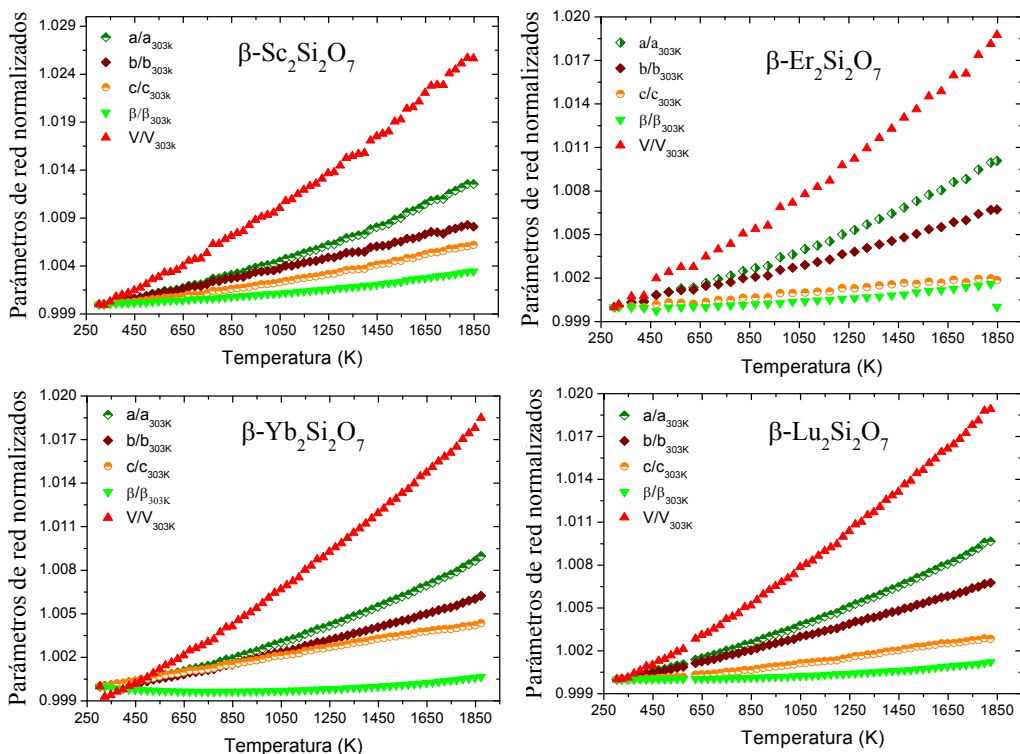
poco con la temperatura. Este comportamiento también fue observado para los polimorfos A y G de los compuestos  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 3:** Parámetros de red normalizados para las formas polimórficas A y G - $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

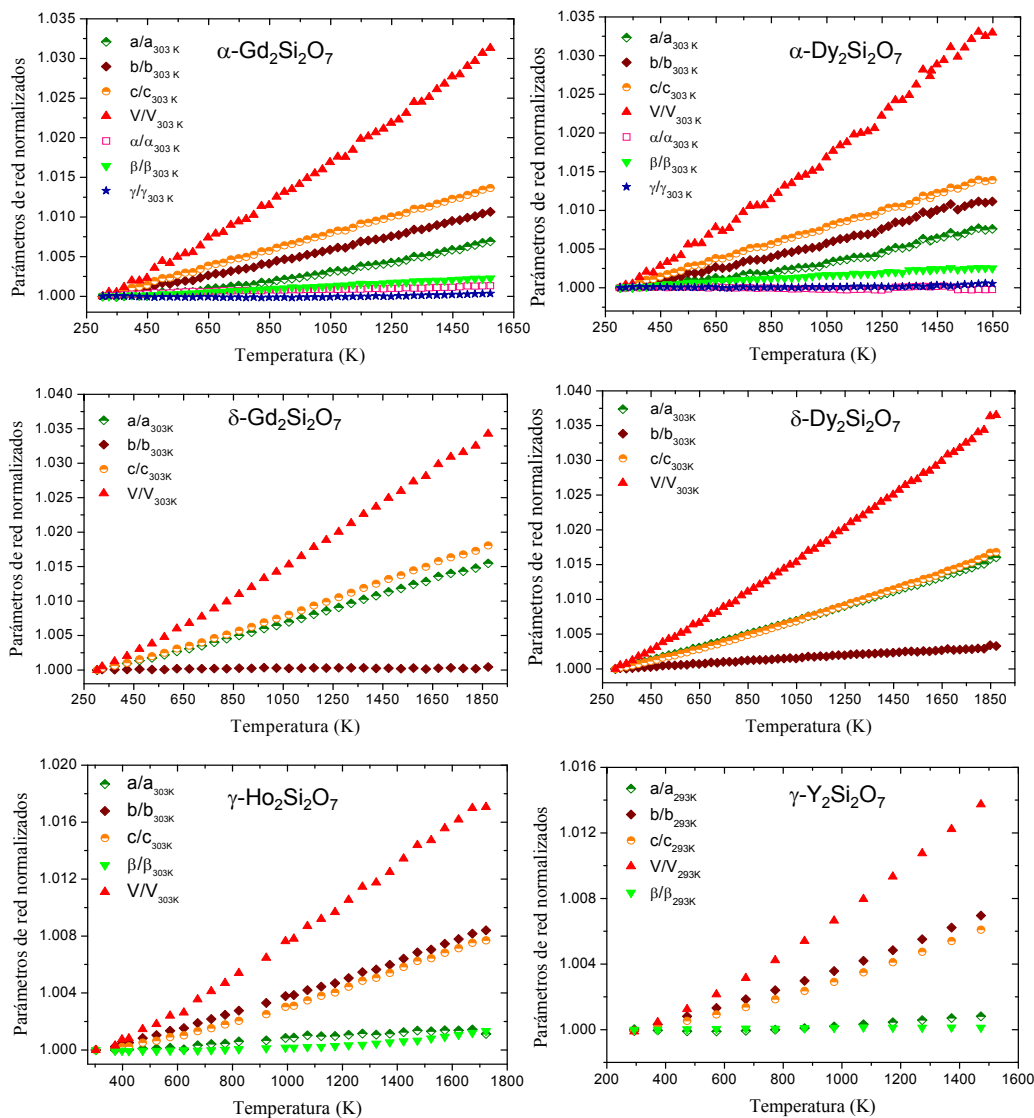
Otra diferencia en el comportamiento térmico exhibido por los dos polimorfos de  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es la variación relativa del volumen de celda unidad ( $V/V_{303\text{ K}}$ ) con la temperatura, que es mayor en el polimorfo G que en el A. Por ejemplo,  $\text{G-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  muestra un valor  $V/V_{303\text{ K}} = 1.022$  a 1400 K, mientras que en  $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dicho valor asciende a  $V/V_{303\text{ K}} = 1.035$  a la misma temperatura. Un comportamiento análogo se observó también para los compuestos  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Por otra parte, se analizó el efecto de la naturaleza de la RE sobre la expansión térmica del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , manteniendo constante el tipo de polimorfo. En la Figura 4 se muestra el comportamiento de los parámetros de red de los compuestos  $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en función de la temperatura. La evolución cualitativa de dichos parámetros con la temperatura es muy similar en los cuatro compuestos. Así, para todos los casos, el parámetro  $a$  sufre el mayor grado de expansión con la temperatura, mientras que la variación de  $c$  es muy pequeña. Asimismo, el cambio en la relación  $V/V_{303\text{ K}}$  difiere solo ligeramente de un compuesto a otro: 1.015, 1.012, 1.011, 1.012 para  $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , respectivamente. Estos datos sugieren que la naturaleza de la tierra rara ejerce una escasa influencia sobre la expansión del material, al menos cualitativamente.



**Figura 4:** Parámetros de celda unidad normalizados obtenidos para  $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en función de la temperatura.

Los resultados descritos anteriormente en cuanto a la influencia del polimorfo concreto y de la RE del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pueden ser extrapolados para el resto de los compuestos analizados en este estudio, es decir, para las formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La Figura 5 muestra la evolución de los parámetros de red vs. temperatura en los polimorfos  $\alpha$  y  $\delta$  de  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  así como el de  $\gamma\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  cuyo comportamiento se ha comparado en la Figura 5 con el de  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , descrito por Dolan et al.<sup>22</sup> En los compuesto de tipo  $\alpha\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se observa un comportamiento térmico marcadamente anisotrópico, sufriendo el eje cristalográfico  $c$  el mayor grado de expansión y el eje  $a$ , el menor. Sin embargo, en el caso de los compuestos de tipo  $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , la expansión térmica es isotrópica para los ejes cristalográficos  $b$  y  $c$ , mientras que el eje  $a$  se expande en menor medida.



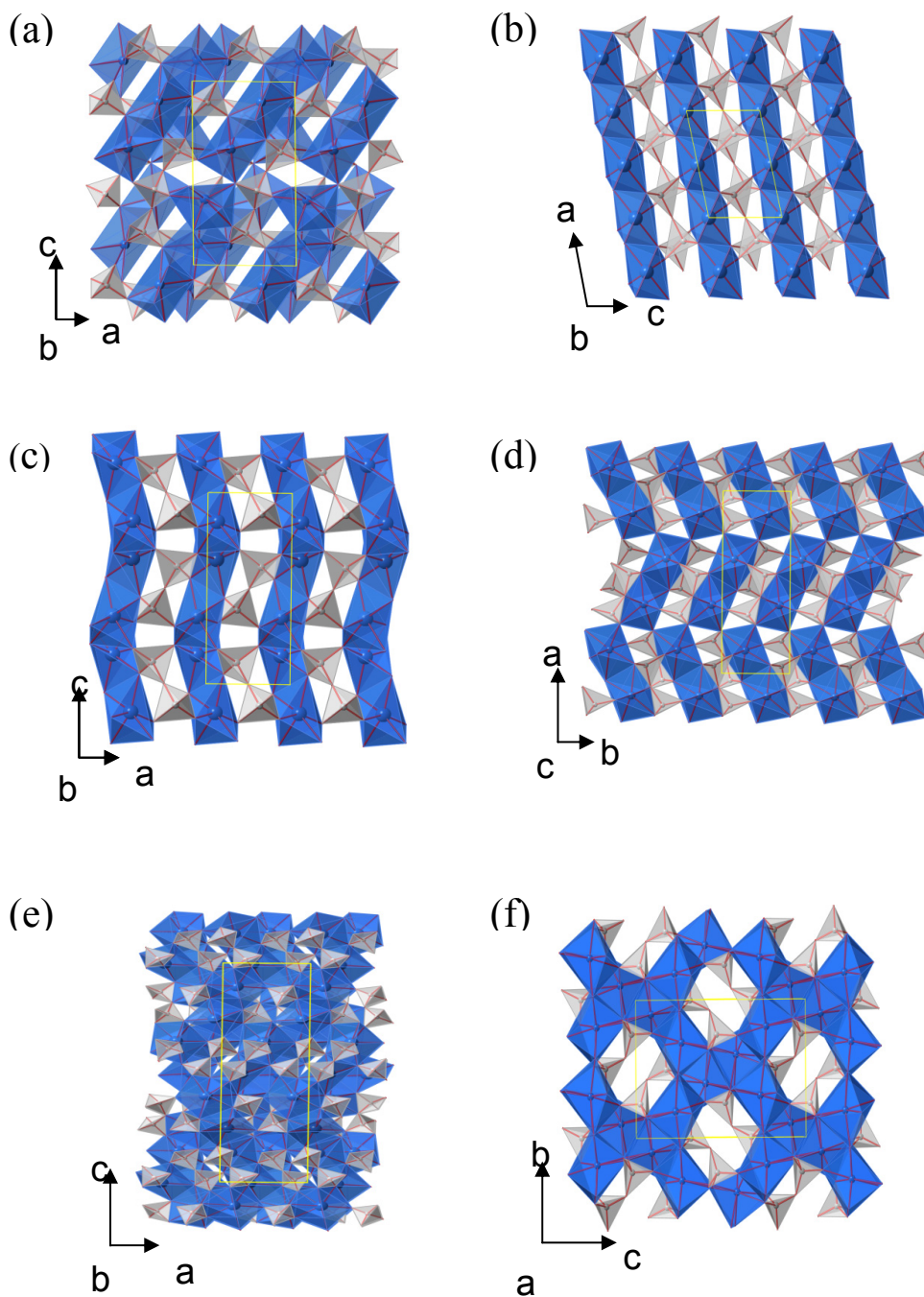
**Figura 5:** Evolución de los parámetros de red normalizados para los polimorfos  $\alpha$  y  $\delta$  de  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con la temperatura así como para el polimorfo  $\gamma$  de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Para este último disilicato se han tomado los valores reportados de Dolan et al.<sup>22</sup>

Los compuestos tipo  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , por su parte, exhiben una expansión isotrópica para los ejes cristalográficos  $a$  y  $c$ , mientras que  $b$  permanece prácticamente constante a cualquier temperatura. Finalmente, si se comparan los parámetros de red de diferentes  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pertenecientes al mismo polimorfo (por ejemplo  $\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\alpha\text{-$

$\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) se observa un comportamiento similar de los mismos, como ya se observó en el caso mostrado en la Figura 4.

En vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que la estructura cristalina del disilicato de tierra rara influye notablemente sobre el comportamiento térmico del material, mientras que la influencia en la naturaleza de la RE es muy pequeña.

Para comprender el efecto del polimorfismo sobre el grado de expansión térmica de la celda unidad, se ha dibujado en la Figura 6 la estructura cristalina de cada uno de los polimorfos de la familia de compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  analizados en este estudio ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , A y G). Las estructuras se han dibujado de tal manera que el eje de máxima expansión térmica de cada una de ellas, analizado anteriormente, queda en posición vertical y paralelo al plano del papel. La estructura general para los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  consta de unidades estructurales  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , consistentes en dos tetraedros de silicio que comparten uno de sus vértices. Esta característica estructural se repite en cada uno de los polimorfos estudiados, exceptuando el caso del polimorfo  $\alpha\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , el cual, pese a que presenta en promedio la estequiometría de disilicato, está formado por unidades  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y por cadenas de tipo  $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ . Por su parte, los cationes  $\text{RE}^{3+}$  forman cadenas de poliedros del tipo  $\text{REO}_x$ , con  $x = 6, 7, 8$ , ó  $9$ , dependiendo del tipo de polimorfo.<sup>27</sup> Por tanto, existen dos tipos de enlaces interatómicos en la estructura: Si-O y RE-O. Wang et al.<sup>29</sup> y Sun et al.<sup>30</sup> calcularon la fuerza de los enlaces Si-O e Y-O en el compuesto  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , concluyendo ambos estudios que el enlace Si-O es más fuerte y más rígido que el enlace Y-O. Así, se espera que la expansión de la celda unidad de los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tenga lugar a través de los enlaces “débiles” RE-O. Es decir, a lo largo de las cadenas de poliedros  $\text{REO}_x$ .



**Figura 6:** Vista de la estructuras cristalinas de a)  $\alpha\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , b)  $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , c)  $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , d)  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , e) A- $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , and f) G- $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Cada estructura ha sido representada orientando el eje de máxima expansión térmica verticalmente.

Puede observarse claramente en la Figura 6 que el eje de máxima expansión térmica coincide claramente en los polimorfos G-,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con las cadenas de poliedros REO<sub>x</sub>, en buen acuerdo con el comportamiento predicho anteriormente. Las cadenas de poliedros REO<sub>x</sub>, correspondientes a la celda unidad de A-RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y  $\alpha$ -RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, son más difíciles de visualizar debido al elevado número de coordinación de sus cationes RE<sup>3+</sup> que originan estructuras muy densas.

Por lo tanto, a la vista de estos resultados, que demuestran la importancia de la estructura cristalina del RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sobre su expansión térmica, es fácil comprender que los disilicatos pertenecientes a un mismo polimorfo presenten un comportamiento térmico similar, y no se ve seriamente afectado por la naturaleza de la tierra rara, como se observó anteriormente.

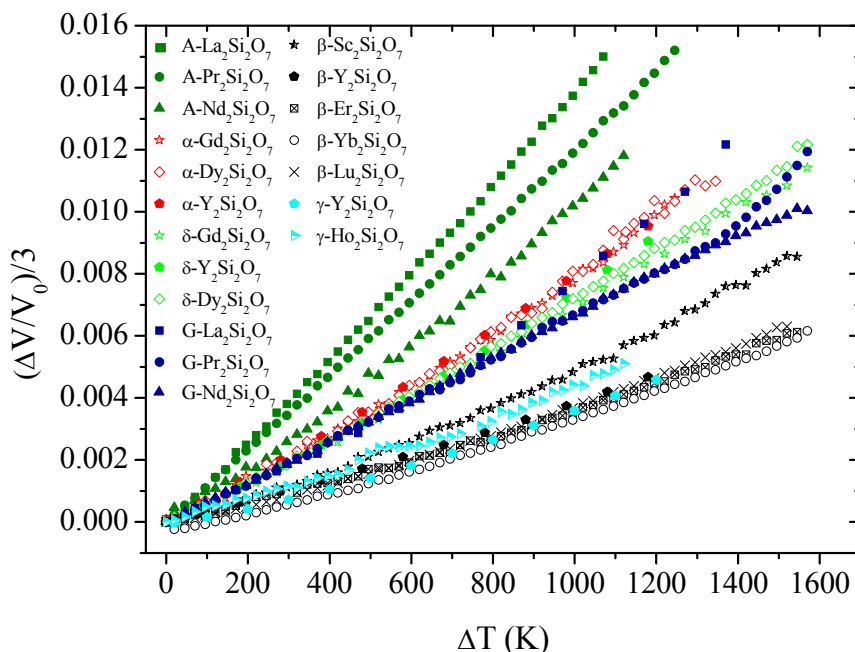
#### 4.2.- Coeficiente de expansión térmica

Para el cálculo del coeficiente de expansión térmica de los disilicatos de tierras raras se ha seguido el método propuesto por Dolan et al.,<sup>22</sup> que se encuentra detallado en la sección “Técnicas Experimentales” de este capítulo. Dicho método parte de la representación gráfica de los valores de  $(\Delta V/V_{303\text{ K}})/3$  frente a  $\Delta T$ , para obtener finalmente, mediante regresión lineal, lo que los autores denominaron coeficiente de expansión térmica másico aparente, ABCTE (del inglés, *Apparent Bulk Coefficient Of Thermal Expansion*). La Figura 7 muestra dicha representación gráfica para el conjunto de compuestos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> analizados en la sección anterior. Esta representación muestra una evolución muy similar para todos los compuestos pertenecientes a un mismo polimorfo, incluso los datos se solapan en algunos casos. Sin embargo, los diferentes polimorfos exhiben tendencias bien diferenciadas. Asimismo, la Figura 7 demuestra que la relación entre  $(\Delta V/V_{303\text{ K}})/3$  y el  $\Delta T$ , en el rango de temperaturas analizado, es lineal para todos los compuestos estudiados excepto para G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y G-Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En estos dos casos aparece un cambio en la pendiente a ~1073 K y ~1648 K, respectivamente. Este comportamiento no puede ser asignado a una transición de fase, como se indicó al comienzo de la exposición de los



resultados de este capítulo, y podría deberse a algún cambio estructural muy leve e indetectable mediante XRD.

Los valores de ABCTE calculados para cada compuesto se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 8, agrupados según el tipo de polimorfo. En el caso de  $G\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $G\text{-Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se realizaron dos ajustes lineales para cada conjunto de datos. Se han incluido también los valores de ABCTE calculados por Dolan et al.<sup>22</sup> para el  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 7:** Representación de los valores de  $(\Delta V/V_0)/3$  vs.  $\Delta T$  para distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Es fácil observar que los compuestos pertenecientes a un mismo polimorfo exhiben valores de ABCTE similares. Los valores de ABCTE más bajos corresponden a los polimorfos  $\beta$ - y  $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $4.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente), mientras que los más elevados son los presentados por los polimorfos A- $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ABCTE promedio=  $12.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Finalmente, los polimorfos G-,  $\delta$ - y  $\alpha$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  muestran valores intermedios de ABCTE. Cabe indicar también que no se ha encontrado una relación clara entre los valores de ABCTE y las propiedades físicas (radio iónico, por



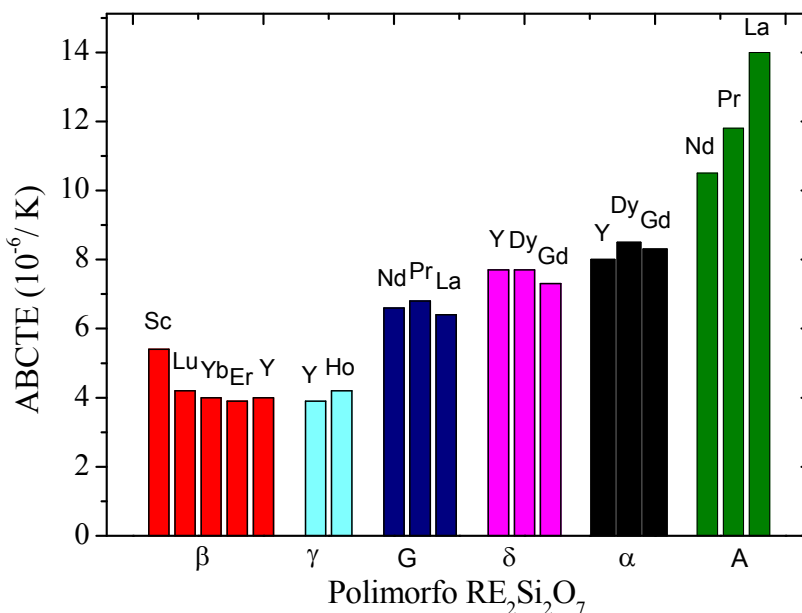
ejemplo) de la tierra rara para un mismo polimorfo, como se observa en la Tabla 4 y en la Figura 9, donde los compuestos se han ordenado en función del radio iónico de la tierra rara en cada polimorfo.

**Tabla 4:** Coeficientes de expansión térmica máxicos aparentes (ABCTE) calculados para distintos compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los compuestos pertenecientes a un mismo tipo de polimorfo han sido ordenados en función del tamaño de su radio iónico.

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	ABCTE ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Intervalo de temperatura (K)
$\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	5.4	303-1873
$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4.2	303-1823
$\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4.0	303-1873
$\beta\text{-Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3.9	303-1873
$\gamma\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4.2	303-1748
G-NdSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.6	303-1873
G-Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.8	303-1648
	12.7	1648-1873
G-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.4	303-1073
	11.2	1073-1673
$\delta\text{-Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.7	303-1423
$\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.3	303-1873
$\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	8.3	303-1573
$\alpha\text{-Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	8.5	303-1648
A-Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	11.8	303-1573
A-Nd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10.5	303-1473
A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14.0	303-1373

El hecho de que los valores de ABCTE estén fuertemente influenciados por el tipo de polimorfo y sólo levemente por la naturaleza del catión  $\text{RE}^{3+}$  puede explicarse, como se comentó anteriormente, considerando los dos tipos de enlaces metal-oxígeno existente en la estructura, es decir, los enlaces Si-O y RE-O. En la bibliografía científica aparece ampliamente documentado que la expansión térmica de los enlaces Si-O en minerales basados en silicio es muy reducida, siendo el coeficiente medio de

expansión térmica del enlace  $\langle\alpha\rangle \sim 0.0 \text{ K}^{-1}$ .<sup>31,32,33,34,35,36,37,38</sup> Este hecho está en buen acuerdo las observaciones realizadas en el presente trabajo, donde se observó que las distintas estructuras cristalinas de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se expanden principalmente a través de las cadenas de poliedros  $\text{REO}_x$ .



**Figura 8:** Coeficientes de expansión térmica máscicos aparentes (ABCTE) calculados para distintos compuestos de la familia  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se han incluido también los valores calculados por Dolan et al.<sup>22</sup> para  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Para los casos  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{G-Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se incluyen solo los ABCTE obtenidos en el intervalo de baja temperatura.

Por otra parte, el coeficiente medio de expansión térmica para los enlaces RE-O se estimó a partir del modelo de Hazen y Prewitt,<sup>39</sup> que describe la expansión y compresión de los enlaces metal-oxígeno en sólidos en función de la fuerza de enlace a través de la siguiente ecuación válida para compuestos basados en silicio y oxígeno:

$$\langle\alpha\rangle = 32.9 (0.75 - z/p) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde los términos  $z$  y  $p$  representan, respectivamente, la carga y la coordinación del catión. La relación  $z/p$  se conoce como “fuerza de enlace de Pauling”. Según este modelo, una consecuencia directa de la ecuación 3.1 es que el parámetro  $\langle\alpha\rangle$  no está afectado, directamente, por el radio iónico del catión (en nuestro caso por el radio

iónico de  $RE^{3+}$ ). Por tanto, enlaces RE-O con RE de distinta naturaleza pero con la misma carga y número de coordinación deben mostrar el mismo grado de expansión. Este resultado está en buen acuerdo con los resultados experimentales sobre la expansión térmica de  $RE_2Si_2O_7$ . Los valores calculados de  $\langle\alpha\rangle$  se han incluido en la Tabla 5. Se observa que el valor máximo de  $\langle\alpha\rangle$  corresponde a las estructuras de tipo A- $RE_2Si_2O_7$ , mientras que los valores más bajos corresponden a las formas  $\beta$ - y  $\gamma$ - $RE_2Si_2O_7$ . El resto de polimorfos presenta valores intermedios de  $\langle\alpha\rangle$ , en buen acuerdo con los valores de ABCTE obtenidos anteriormente.

**Tabla 5:** Coeficiente medio de expansión térmica  $\langle\alpha\rangle$  calculado para los enlaces RE-O en los distintos polimorfos de  $RE_2Si_2O_7$  siguiendo el modelo de Hazen y Prewitt.<sup>39</sup> El parámetro  $z$  (RE) hace referencia a la carga del ión  $RE^{3+}$ , mientras que el parámetro  $p$  (RE) es el número de coordinación de la RE.

Polimorfo $RE_2Si_2O_7$	$z$ (RE)	$p$ (RE)	$\langle\alpha\rangle$ (RE-O) ( $\cdot 10^{-6} K^{-1}$ )
A <sup>a</sup>	3	9	13.7
		8	12.3
		7	10.6
G <sup>b</sup>	3	8	12.3
$\alpha$ <sup>c</sup>	3	8	12.3
	3	6	8.2
$\delta$ <sup>d</sup>	3	7	10.6
$\beta$ <sup>d</sup>	3	6	8.2
$\gamma$ <sup>d</sup>	3	6	8.2

<sup>a</sup> La celda unidad de los compuestos cristalizados como A- $RE_2Si_2O_7$  exhiben cuatros sitios cristalográficos diferentes de RE, cuyo número de coordinación (CN) son 9, 9, 8 y 7.<sup>27</sup> Según la anterior descripción cristalográfica, el valor de  $\bar{\alpha}$  (RE-O) es igual a  $12.6 K^{-1}$ .

<sup>b</sup> La celda unidad del polimorfo G- $RE_2Si_2O_7$  dos sitios cristalográficos diferentes de RE, ambos con CN igual a ocho.<sup>27</sup>

<sup>c</sup> La celda unidad de los compuestos del tipo  $\alpha$ - $RE_2Si_2O_7$  exhiben cuatro sitios cristalográficos RE diferentes. Tres de ellos se coordinan por 8 átomos de oxígeno mientras que el cuarto presenta un CN igual a 6.<sup>27</sup> Según la anterior descripción cristalográfica, el valor de  $\bar{\alpha}$  (RE-O) es igual a  $11.3 K^{-1}$ .

<sup>d</sup> Las celdas unidad de los compuestos  $\beta$ -,  $\gamma$ -, y  $\delta$ - $RE_2Si_2O_7$  presentan un único sitio cristalográfico y sus valores de  $\bar{\alpha}$  (RE-O) son iguales a los indicados en la Tabla 5.<sup>27</sup>

Este modelo es de utilidad para comprender el comportamiento térmico de otro tipo de compuestos de tierras raras, como  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  o  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , cuyos coeficientes de expansión térmica se han descrito en la bibliografía pero no han sido analizados en este sentido. Así, para el caso de los compuestos  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ , éstos exhiben valores de expansión térmica muy distintos para sus dos polimorfos estables (X1 y X2), mientras que todos los compuestos pertenecientes al mismo polimorfo muestran valores similares de expansión térmica.<sup>21</sup> Por otro lado, los óxidos de tierras raras también muestran valores de expansión térmica muy similares para todas las formas cúbicas y, a su vez, muy distintos de los valores exhibidos por las formas hexagonales.<sup>20</sup>

### 4.3.- Implicación en el sinterizado y en el recubrimiento de cerámicas avanzadas.

Como se indicó en la introducción del presente capítulo, un requisito importante para mantener la funcionalidad a alta temperatura de las SBCs es que el grado de ajuste entre su coeficiente de expansión térmica y el del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , presente en sus intergranos como consecuencia del proceso de sinterizado con  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , sea máximo. Este ajuste es también necesario para el correcto funcionamiento de las cerámicas avanzadas protegidas por recubrimientos (ETBCs) de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El amplio intervalo de valores de coeficientes de expansión térmica mostrados por los distintos polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  demuestra la necesidad de realizar una cuidadosa selección tanto del óxido de RE, para el proceso de sinterización de la SBC, como del  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  que se vaya a emplear como ETBC de la cerámica. De hecho, diferentes estudios sobre el sinterizado con  $\text{RE}_2\text{O}_3$  de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de composites  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC concluyeron que el empleo de óxidos de tierras raras cuyo  $\text{RE}^{3+}$  presenta valores de radio iónico pequeños, da lugar a cerámicas con mejores propiedades mecánicas (dureza y tenacidad de fractura) a temperaturas elevadas.<sup>3,4,6,40,41,42</sup> Este hecho puede explicarse porque los compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{RE}^{3+}$  de pequeño radio iónico exhiben como único polimorfo estable el polimorfo  $\beta$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y, precisamente, este polimorfo es el que presenta los valores de ABCTE más cercanos a los de las cerámicas SiC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $4\text{-}5.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $3\text{-}4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente).<sup>19,43,44</sup>

Por último, el lector podría preguntarse, a la vista del comportamiento térmico de cada uno de los polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  estudiados, si es más conveniente el empleo de compuestos que muestren expansión isotrópica o anisotrópica de la celda unidad, en el caso de que los valores de ABCTE de los mismos permitan elegir, indistintamente, uno u otro. Este hecho sería importante si los  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  formaran monocristales en la región interlaminar de la SBC o en el ETBC. Sin embargo, la mayoría de los estudios encontrados en la bibliografía sobre este tema indican la formación de fases policristalinas de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , y por tanto, se espera una expansión isotrópica promedio incluso en el caso en que la celda unidad se expanda anisotrópicamente. Por lo tanto, a efectos prácticos, la anisotropía de expansión térmica mostrada por las fases de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no es relevante.

## 5.- CONCLUSIONES

El análisis de la expansión térmica de los diferentes polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$  y  $\text{Sc}$ ) permite alcanzar las siguientes conclusiones:

- 1) La expansión de la celda unidad en función de la temperatura es isotrópica para todos los compuestos de tipo  $\text{A-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , mientras que el resto de polimorfos presenta una expansión anisotrópica.
- 2) La expansión térmica de la estructura de los disilicatos de tierras raras tiene lugar, fundamentalmente, a lo largo de las cadenas de poliedros  $\text{REO}_x$ .
- 3) Los coeficientes de expansión térmica de los disilicatos de tierras raras son muy similares para los compuestos pertenecientes a un mismo polimorfo y difieren significativamente de un polimorfo a otro. Los valores máximos de estos coeficientes se encontraron para los compuestos del tipo  $\text{A-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , mientras que los valores mínimos corresponden a las formas  $\beta$ - y  $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

4) Los resultados obtenidos pueden ser usados como base para la elección del aditivo de sinterización de SBCs, así como para seleccionar el compuesto de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  más adecuado para ser usado como ETBC de dichas cerámicas.

## REFERENCIAS

- [1] Rodríguez-Rojas F., Ortiz A. L., Guiberteau F., Nygren M. Oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered a-sic with additions of  $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Y, Er, Tm, or Yb). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 2010, 3209–3217.
- [2] Cinibulk M. C., Thomas G. Oxidation behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2044–2049.
- [3] Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed Silicon nitride-disilicate ceramics. *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, 1937–1942.
- [4] Hong Z. L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T., Mitomo M., The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 527-534 (2002).
- [5] Lu H.-H., Huang J.-L. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride. *Ceram. Int.*, 27, 2001, 621-628.
- [6] Cinibulk M. C., Thomas G. Strength and Creep Behavior of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2050–2055.
- [7] Suzuki Y., Morgan P. E. D., Niihara K. Improvement in mechanical properties of powder-processed  $\text{MoSi}_2$  by the addition of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 3141–49.
- [8] Boakye E. E., Mogilevsky P., Hay R. S., Cinibulk M. C. Rare-Earth disilicates as oxidation-resistant fiber coatings for silicon carbide ceramic–matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 2011, 1716-1724.
- [9] Iizuka T., Hyuga H., Kita H., Osumi K. In situ Synthesis of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  particle reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite with Crystallized Grain Boundary Phase of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Mater. Sci. Eng. A.*, 395, 2005, 160-166 (2005).
- [10] Wang Y. Q., Huang J. F., Cao L. Y., Zeng Z. R.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  whisker reinforced  $\text{MoSi}_2$  multi-composition coating for sic pre-coated carbon/carbon composites. *Adv. Compos. Mater.*, 20, 2011, 125-132.
- [11] Suetsuna T., Ishizaki M., Ando M., Kondo N., Ohji T., Kanzaki S. Lutetium disilicate coating on silicon nitride for High temperature oxidation resistance. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 2004, 301-304.
- [12] Liu J., Zhang L., Liu Q., Cheng L., Wang Y. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosión behaviours of rare-earth disilicates at 1400 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 2013, 3419-3428.
- [13] Aparicio M., Durán A. Yttrium Silicate for Oxidation Protection of Carbon-Silicon carbide Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 1351-1355.

- [14] Seifert H. J. Yttrium silicate coatings on chemical vapor deposition-SiC-precoated C/C–SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 424–430.
- [15] Klemm H. Silicon nitride for high-temperature applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2010, 1501–1522.
- [16] Chen H. F., Klemm H. Environmental Barrier Coating for Silicon Nitride. *Key Eng. Mater.*, 484, 2011, 139–144.
- [17] Liu J., Zhang L., Liu Q., Cheng L., Wang Y. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviours of rare-earth disilicates at 1400 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 2013, 3419–3428.
- [18] Lee K. N., Fox D. S., Bansal N. P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2005, 1705–1715.
- [19] Ashby M. F., *Materials Selection in Mechanical Design*, B.H.: Oxford, U.K., 4<sup>th</sup> ed, 2011.
- [20] Stecura S., Campbell W. J. Thermal expansion and phase inversion of Rare-Earth Oxides. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines [TN23.U7 no. 5847], Washington, 1961.
- [21] Morimoto T., Ogura Y., Kondo M., Ueda T. Multilayer coating for carbon-carbon composites. *Carbon*, 33, 1995, 351–357.
- [22] Dolan M.D., Harlan B., White J. S., Hall M., Misture S.Y., Bancheri S.C., Bewlay B. Structures and anisotropic thermal expansion of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  polymorphs of Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Powder Diffr.*, 23, 2008, 20–25.
- [23] Fukuda K., Matsubara H. Thermal expansion of  $\gamma$ -yttrium disilicate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2004, 89–92.
- [24] Sun Z., Zhou Y., Wang J., Li M. Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 2623–2629.
- [25] Chen H., Gao Y., Liu Y., Luo H. Hydrothermal synthesis of ytterbium silicate nanoparticles. *Inorg. Chem.*, 49, 2010, 1942–1946.
- [26] Ueno S., Jayaseelan D. D., Kita H., Ohji T., Lin H. T. Comparison of water vapor corrosion behaviors of Ln<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=Yb and Lu) and ASiO<sub>4</sub> (A=Ti, Zr and Hf) EBC's. *Key Eng. Mater.*, 317–318, 2006, 557–560.
- [27] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99–197.
- [28] TOPAS version 4.2, Bruker AXS, 2009.



- [29] Wang J. Y., Zhou Y. C., y Lin Z. J., Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from first-principles investigations. *Acta Mater.*, 55, 2007, 6019-6026.
- [30] Sun Z. Q., Zhou Y. C., Wang J. Y., Li M. S.  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a machinable silicate ceramic: mechanical properties and machinability. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2007, 2535-2541.
- [31] Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J. High-Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite. *Am. Mineral.*, 58, 1973, 594-618.
- [32] Smith J. R. An Orthopyroxene structure up to 850 °C, *Am. Mineral.*, 58, 1973, 636-648.
- [33] Brown G. E., Prewitt C. T. High-temperature crystal chemistry of hortonolite. *Am. Mineral.*, 58, 1973, 577-587.
- [34] Peacor D. R. High-temperature, single-crystal x-ray study of natrilite. *Am. Mineral.*, 58, 1973, 676-680.
- [35] Smith J. R. High temperature crystal chemistry of fayalite. *Am. Mineral.*, 60, 1975, 1092-1097.
- [36] Sueno S., Cameron M., Prewitt C. T. Orthoferrosite: high-temperature crystal chemistry. *Am. Mineral.*, 61, 1976, 38-53.
- [37] Meagher E. P. The crystal structures of pyrope and grossularite at elevated temperatures. *Am. Mineral.*, 60, 1975, 218-228.
- [38] Hazen R. M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of ferromagnesian olivine. *Am. Mineral.*, 62, 1976, 286-295.
- [39] Hazen M. H., Prewitt C. T. Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals. *Am. Mineral.*, 62, 1977, 309-315.
- [40] Lojanová S., Tatarko P., Chlup Z., Hnatko M., Duszka J., Lencés Z., and Sajgalik P., Rare-earth Element doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC micro/nano-composites-RT and HT mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 2010, 1931-1944.
- [41] Satet R. L., Hoffmann M. J. Influence of the rare-earth element on the mechanical properties of RE-Mg-Bearing silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 2485-2490.
- [42] Kitayama M., Hirao K., Kanzaki S. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 2612-2618.
- [43] Wang Y. Q., Huang J. F., Cao L. Y., and Zeng Z. R., Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Whisker Reinforced MoSi<sub>2</sub> Multi-composition Coating for SiC Pre-coated Carbon/Carbon Composites. *Adv. Compos. Mater.*, 20, 2011, 125-132.

---

[44] Lee K. N., Fox D. S., Bansal N. P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2005, 1705-1715.

## CAPÍTULO III.2

# ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

---

## 1.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

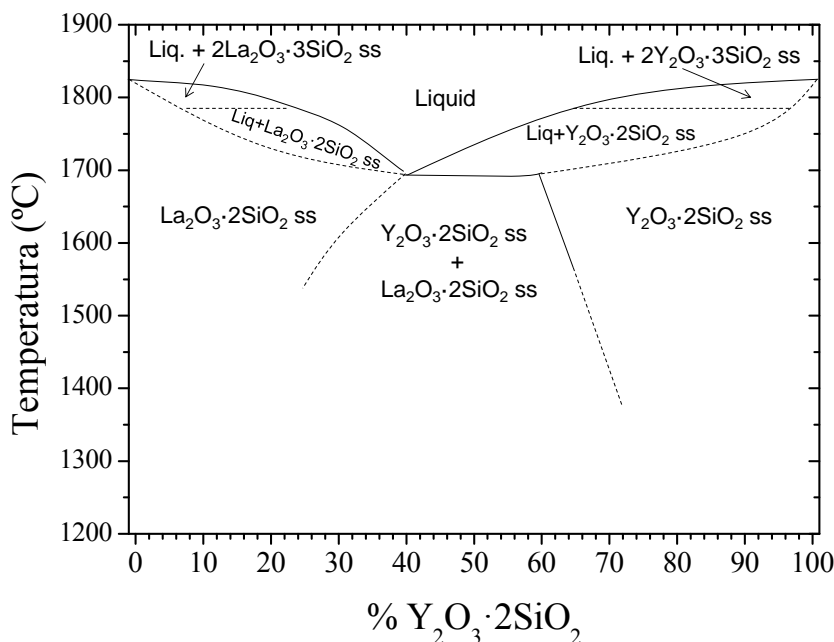
Como se comentó en la introducción de esta Tesis Doctoral, la bibliografía recoge, fundamentalmente, tres tipos de aplicaciones de los disilicatos de tierras raras: *i)* barreras medioambientales (ETBC, del inglés *Environmental/Thermal Barrier Coating*) para la protección de cerámicas estructurales en ambientes corrosivos,<sup>1,2,3</sup> *ii)* materiales de refuerzo tras el proceso de sinterización con  $\text{RE}_2\text{O}_3$  de cerámicas estructurales avanzadas basadas en silicio<sup>4,5,6</sup> (SBC) y *iii)* matrices para la fabricación de fósforos.<sup>7,8,9</sup> El capítulo anterior ha puesto de manifiesto la influencia del tipo de polimorfo de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sobre el valor del coeficiente de expansión térmica del disilicato y su importancia en las aplicaciones *i)* y *ii)*. Este hecho demuestra, asimismo, la importancia de conocer las fases cristalinas que se forman a lo largo de sistemas binarios de tipo  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{RE}'_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , cuyos compuestos intermedios se emplean en ambas aplicaciones. Concretamente en el caso de la sinterización de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  se ha observado<sup>10</sup> que cuando la relación  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  cambia desde 1/3 a 3/1, la fase cristalina predominante en la fase intergranular de la cerámica pasa de ser  $(\text{La},\text{Y})_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$  (fase H) a una solución sólida parcial de  $(\text{La},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La fase  $(\text{La},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  presenta un menor coeficiente de expansión térmica, así como una mayor resistencia a la oxidación que la fase H, de tal manera que su presencia en los límites de granos de la cerámicas resultó ser muy beneficiosa para las propiedades mecánicas y químicas de la misma a alta temperatura.

La determinación de las fases cristalinas y el análisis de sus estructuras a lo largo de los sistemas binarios  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{RE}'_2\text{Si}_2\text{O}_7$  resulta especialmente útil para comprender las propiedades luminiscentes de los fósforos basados en matrices de disilicato de tierras raras, que es la tercera de las aplicaciones de estos materiales. Son de particular interés los disilicatos de Sc, Y, La, Gd y Lu porque o bien no poseen electrones  $4f$  (es el caso de los iones  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$ ) o bien presentan una capa  $4f$  semillena o completamente llena ( $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , respectivamente). Esta característica singular los convierte en materiales ópticamente inertes en las regiones visible y UV del espectro electromagnético y por tanto, en matrices ideales para fabricar fósforos si se dopan con

cationes lantánidos activos. En este sentido, existen diferentes estudios que resaltan la importancia de la estructura cristalina adoptada por la matriz de disilicato, así como de la distribución del dopante entre los sitios cristalográficos de la celda unidad, sobre las propiedades luminiscentes de los fósforos.<sup>11,12,13,14</sup>

Se han descrito en la bibliografía varios estudios estructurales sobre sistemas binarios de disilicatos de tierras raras cuyos miembros finales presentan, al menos, un polimorfo en común.<sup>15,16,17,18,19,20,21,22,23,24</sup> Todos ellos cumplen el denominado “criterio del radio”, que establece que las regiones de estabilidad de fases en una solución sólida de disilicatos de tierras raras están gobernadas por el radio iónico promedio de las REs de cada composición<sup>25,26</sup> y, por tanto, se pueden predecir a partir del diagrama de Felsche (Figura 1 del capítulo 1 de esta Tesis Doctoral).<sup>27</sup> Sin embargo, el estudio estructural del compuesto  $(\text{Y}_{2/3}\text{La}_{1/3})\text{Si}_2\text{O}_7$ , calcinado a 1600 °C,<sup>28</sup> demostró que es isoestructural con  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , incumpliendo claramente el criterio del radio, que indicaría que el polimorfo estable esperado es de tipo  $\delta$ . Este compuesto pertenece al sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  donde los miembros finales no presentan ningún polimorfo en común ya que mientras que los polimorfos estables de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son de tipo A- y G- $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>27</sup> los de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son de tipo  $\gamma$ -,  $\alpha$  (o B)-,  $\beta$  (o C)-,  $\gamma$  (o D)-, y  $\delta$  (o E)- $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>29,30</sup> Por lo tanto el criterio del radio no parece, a la vista de este resultado, un criterio general para determinar las fases estables a lo largo de un sistema binario de disilicatos de tierras raras.

Por último, hay que mencionar que Toropov y Mandal<sup>31</sup> publicaron un diagrama de fases para el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (reproducido aquí en la Figura 1). El diagrama describe los límites de las regiones a alta temperatura (sólido + líquido y líquido), pero proporciona una información muy escasa o incluso nula a temperaturas inferiores a 1550 °C sobre el polimorfismo y los límites composicionales, como se observa en la figura.



**Figura 1:** Diagrama de fases del sistema  $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$  publicado por Toropov y Mandal.<sup>31</sup>

En base a los antecedentes expuestos, se estableció como objetivo del presente capítulo el análisis de las estructuras cristalinas a lo largo del sistema  $La_2Si_2O_7$  -  $Y_2Si_2O_7$  a diferentes temperaturas para trazar, finalmente, el diagrama de fases “temperatura vs. composición”. Se pretende asimismo la determinación de la distribución de  $La^{3+}$  e  $Y^{3+}$  en aquellas estructuras encontradas en el sistema que presentan más de un sitio cristalográfico de RE en su celda unidad. Si bien ni el  $La^{3+}$  ni el  $Y^{3+}$  son iones activos (por no poseer electrones 4f), se eligió este sistema como modelo de estudio tanto por el variado polimorfismo de los dos miembros puros como por la presencia, en la celda unidad de varios de sus polimorfos, de más de un sitio cristalográfico de RE. Ello permitiría el desarrollo de la metodología adecuada para determinar la distribución de lantánidos entre diferentes sitios cristalográficos.

## 2.- HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

El hecho conocido del diferente polimorfismo de los disilicatos de La y de Y, comentado anteriormente, hace que el estudio del sistema binario compuesto por

ambos disilicatos se antoje, a priori, más complejo e interesante que el simple análisis de soluciones sólidas completas, como las publicadas en la bibliografía.<sup>[15-24]</sup> Es de esperar que el diagrama “temperatura vs. composición” presente regiones tanto monofásicas, donde una fase sea soluble en la otra, como bifásicas, que den cabida a dos polimorfos diferentes.

En segundo lugar, el análisis de las fases cristalinas a lo largo del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  permitirá analizar la validez del criterio del radio para composiciones diferentes a la descrita en la bibliografía  $((\text{Y}_{2/3}\text{La}_{1/3})\text{Si}_2\text{O}_7)$ .<sup>28</sup>

La mayor parte de los polimorfos esperados poseen más de un sitio de tierras raras en su celda unidad, por lo que resulta interesante el análisis de la distribución de La y de Y entre ellos. Dado el mayor tamaño del  $\text{La}^{3+}$  que del  $\text{Y}^{3+}$ , se espera que este último se aloje, preferentemente, en los huecos más pequeños de la estructura, si los hubiera.

Por último, y con objeto de determinar si es el radio iónico el único factor que influye sobre la estabilidad de las fases encontradas a lo largo de una solución sólida de disilicatos de RE, este sistema servirá de base para su comparación, en el capítulo III.3 de la presente Tesis Doctoral, con el comportamiento del sistema homólogo  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Este análisis se basa en la similitud, tanto en los valores de radio iónico del  $\text{Y}^{3+}$  y el  $\text{Ho}^{3+}$  (0.900 and 0.901 Å, respectivamente, en coordinación VI)<sup>32</sup> como en el polimorfismo de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , como se detallará en el capítulo correspondiente.

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, referidas a las hipótesis de trabajo, y los objetivos descritos anteriormente, se ha elegido la metodología que se detalla a continuación.

- 1) Síntesis de xerogeles de un número elevado de composiciones en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que se han calcinado, posteriormente a temperaturas entre 1300 °C y 1600 °C .

- 2) Identificación de fases cristalinas mediante XRD y cálculo de los parámetros de red en cada una de ellas.
- 3) Estudio mediante difracción anómala de radiación sincrotrón de alta resolución (ASD) para refinar las estructuras cristalinas más interesantes encontradas en el sistema y determinar la distribución de La e Y entre los sitios cristalográficos de RE de la celda unidad.
- 4) Análisis del entorno local de Y y La mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{89}\text{Y}$  y  $^{139}\text{La}$ .

### 3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- Síntesis

Se sintetizaron mediante el método sol-gel detallado en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral, un elevado número de geles a lo largo del intervalo composicional completo  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , los cuales se calcinaron posteriormente a temperaturas entre 1000 °C y 1650 °C. En determinadas composiciones se detectaron como fases secundarias oxiortosilicatos ( $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ ) y apatitos de tierras raras ( $\text{RE}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ), lo que complicó el proceso de síntesis. Para evitar la formación de dichas fases se varió sistemáticamente el porcentaje de TEOS de la mezcla inicial hasta obtener el compuesto  $(\text{La,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  puro (1.3:1 TEOS:RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Se empleará a lo largo del presente capítulo una nomenclatura de tipo  $\text{LaY}_x$  donde  $x$  representa el % molar de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Así, por ejemplo, la composición  $\text{La}_{1.0}\text{Y}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  se denotará como LaY50. Las composiciones sintetizadas así como las temperaturas y tiempos de calcinación de cada una de ellas se recogen en la Tabla 1.



**Tabla 1:** Temperaturas y tiempos de calcinación de las diferentes composiciones sintetizadas en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Composición	1300 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1600 °C
LaY0		~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY1					~ 80 h
LaY5	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	
LaY30	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY50	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY60	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY65				~ 100 h	~ 80 h
LaY70	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY75				~ 100 h	~ 80 h
LaY80		~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY85	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY90		~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY95	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY97.5		~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h
LaY98.5		~ 100 h	~ 100 h		
LaY99					~ 80 h
LaY100	~ 100 h	~ 100 h		~ 100 h	~ 80 h

### 3.2.- Técnicas de caracterización

La identificación de las distintas fases formadas así como las temperaturas de transición entre fases y la evolución de los parámetros de celda unidad se ha realizado mediante *difracción de rayos X de laboratorio (XRD)* en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro. Los detalles concretos sobre la medida se pueden encontrar en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 15) de la presente Tesis Doctoral. Para el cálculo de los parámetros de red se analizaron los diagramas de difracción mediante el método Le Bail<sup>33</sup> con el software JANA2006,<sup>34</sup> refinando los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala y los parámetros de red.

El estudio estructural detallado sobre la distribución de La e Y entre los distintos sitios cristalográficos de RE presentes en la celda unidad de  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se llevó a cabo

mediante el análisis de diagramas de *difracción de sincrotrón de alta resolución (SPD)* registrados en la línea 11-BM del Argonne National Laboratory. Los detalles concretos sobre la medida se pueden encontrar en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 16) de la presente Tesis Doctoral. Esta misma técnica se empleó para la determinación de las composiciones límites de cada fase. Los diagramas de difracción se analizaron mediante el método Rietveld con el software JANA2006.<sup>34</sup> Los parámetros refinados fueron los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala, los parámetros de red, la ocupación de cada sitio cristalográfico de RE, los parámetros de desplazamiento atómico isotrópico y las posiciones atómicas. En el caso de los diagramas de sincrotrón se corrigieron asimismo los factores de absorción.

Finalmente, el uso de *espectroscopía de resonancia magnética nuclear bajo ángulo mágico (MAS-NMR)* de  $^{89}\text{Y}$  y  $^{139}\text{La}$  permitió el análisis del entorno inmediato de dichos cationes en la estructura cristalina de cada fase. Las características técnicas de las medidas aparecen en el capítulo “Materiales y Métodos” (páginas 21 y 22).

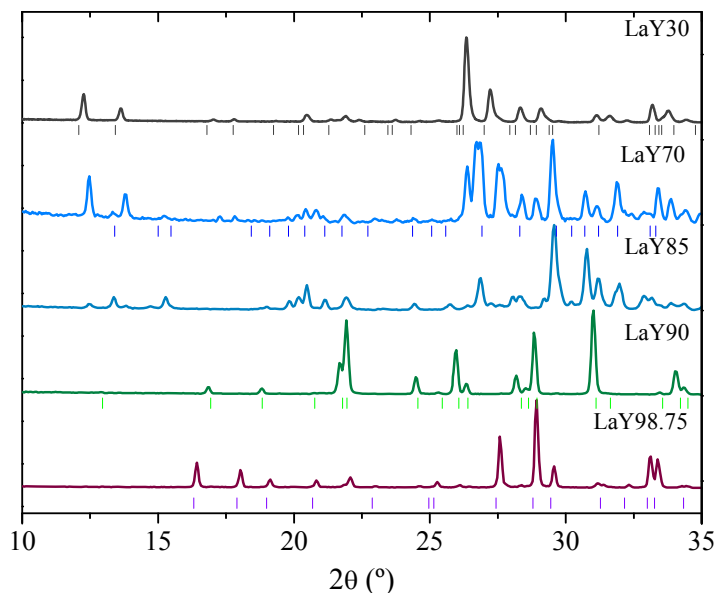
## 4. RESULTADOS

### 4.1.- Caracterización estructural del sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

#### 4.1.1.- Estudios de difracción de rayos X de laboratorio (XRD)

##### *a) Isotermas de 1300 °C y 1400 °C*

La Figura 2 muestra diagramas de XRD de composiciones representativas del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1400 °C. Los diagramas pertenecientes al intervalo composicional LaY0-LaY50 se ajustan al patrón PDF 01-082-0729, correspondiente a  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , con la salvedad de que las reflexiones se van desplazando hacia valores mayores de  $2\theta$  a medida que aumenta el contenido en Y. Este hecho es consistente con el menor radio iónico del  $\text{Y}^{3+}$  comparado con el del  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1.019 \text{ \AA}$  y  $1.160 \text{ \AA}$ , respectivamente, en coordinación VIII).<sup>32</sup>



**Figura 2:** Porciones representativas de los diagramas de XRD de determinadas composiciones del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1400 °C. Se han incluido los patrones PDF correspondientes a las siguientes fases: G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 01-082-0729, marcas grises),  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 00-038-223, marcas azules),  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 01-076-204, marcas verdes),  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 00-042-167, marcas moradas).

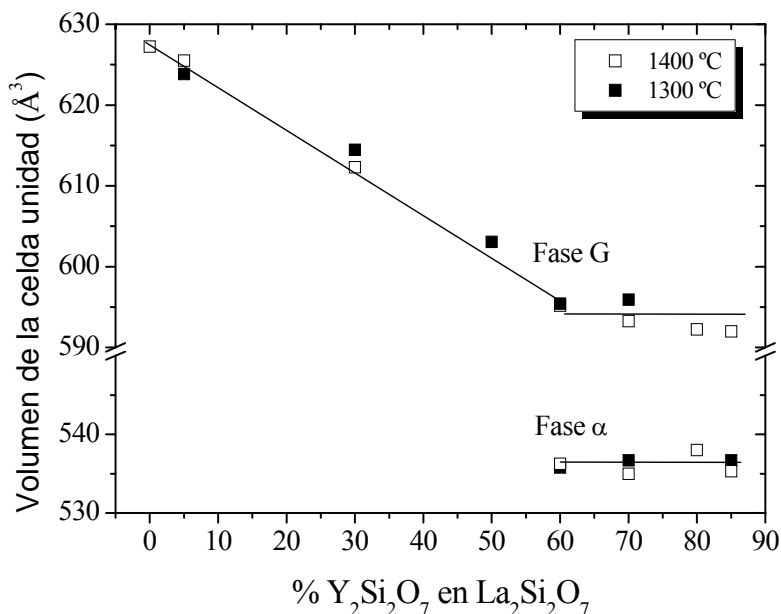
Además, pueden observarse ligeras variaciones en la relación relativa de las intensidades entre las distintas reflexiones a medida que aumenta el contenido en itrio, debido a los diferentes factores de dispersión atómica de rayos X de La e Y.<sup>35</sup> Estos cambios indican la presencia de Y en la celda unidad de G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El diagrama de difracción correspondiente a la composición LaY60 exhibe, además de las reflexiones de la fase G, otras reflexiones que se ajustan al patrón PDF 00-038-0223 correspondiente a la fase  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con ligeras variaciones en intensidad y posición que indican la presencia de La en la celda unidad de  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

La presencia simultánea de reflexiones pertenecientes a las fases  $\alpha$ - y G-(La,Y) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se observa para todas las muestras en el intervalo composicional LaY60-LaY85, aunque la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes a la fase  $\alpha$  va aumentando progresivamente en detrimento de las intensidades de las correspondientes a la fase G. Este hecho indica que la cantidad de fase  $\alpha$  aumenta

progresivamente con el contenido en itrio mientras que la de G disminuye. La introducción de un 90% de itrio en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  da lugar a un diagrama de XRD completamente distinto a los anteriores, mostrando exclusivamente reflexiones que se ajustan con el PDF 01-076-0204, correspondiente a  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , con ligeros cambios tanto en la posición como en la intensidad de los picos cristalográficos, que son consistentes con la presencia de La en la celda unidad de  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se observa un diagrama similar para la composición LaY95. Finalmente, los diagramas de XRD correspondientes a las composiciones en el intervalo LaY97.5-LaY100 son compatibles con  $\gamma\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 00-042-0167, perteneciente a  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Es importante señalar que el hecho de observar el polimorfo puro  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en la composición LaY100 calcinada a 1400 °C difiere ligeramente de las observaciones de Ito y Johnson que establecieron la temperatura de transición  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en 1445 °C.<sup>36</sup> No obstante, el dato obtenido en el presente trabajo sí está en buen acuerdo con el descrito por Becerro y Escudero,<sup>37</sup> los cuales establecieron dicha temperatura de transición en 1350 °C.

Por otra parte, los diagramas de XRD correspondientes a las muestras del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1300 °C son muy similares a los de las muestras calcinadas a 1400 °C con la salvedad de que el diagrama de XRD del miembro rico en itrio (LaY100) muestra sólo reflexiones correspondientes a la fase pura  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-038-440), en buen acuerdo con Ito y Johnson<sup>36</sup> y Becerro y Escudero,<sup>37</sup> además de exhibir picos de difracción mucho más anchos. Las diferencias en los límites de fase encontrados entre la isoterma de 1300 °C y la de 1400 °C se mostrarán más adelante en la sección de difracción de sincrotrón de alta resolución.

La evolución del volumen de celda unidad según el contenido en itrio de G y  $\alpha\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en las muestras calcinadas a 1300 °C y 1400 °C se ha representado en la Figura 3.

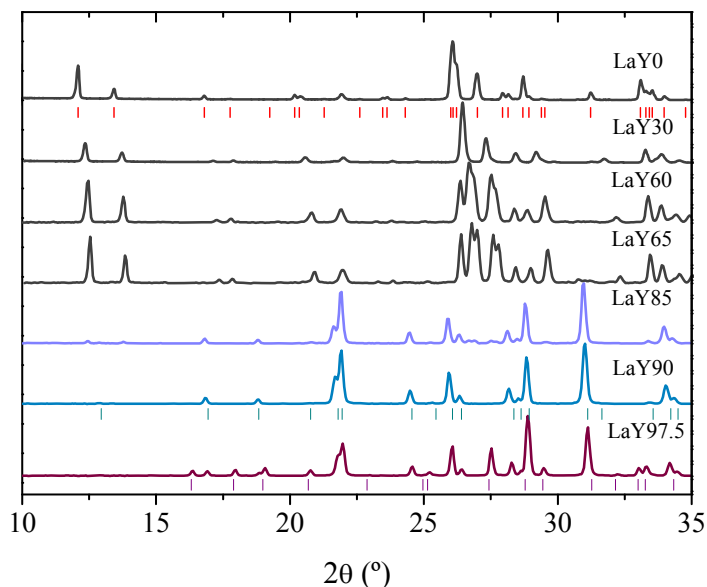


**Figura 3:** Evolución del volumen de la celda unidad, en función del contenido en Y, correspondiente a las fases G- y  $\alpha\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1300 °C (cuadrados sólidos) y 1400 °C (cuadrados abiertos). Los valores de la desviación estándar se encuentran dentro del tamaño de los símbolos.

Los volúmenes se calcularon usando el método de Le Bail como se explicó en la sección experimental de este capítulo. Como parámetros estructurales iniciales se tomaron los descritos en la bibliografía para los miembros puros  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>38,29</sup> El comportamiento del volumen de la celda unidad  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  exhibe dos etapas bien diferenciadas. El volumen decrece linealmente desde  $\text{LaY0}$  a  $\text{LaY60}$ , indicando solubilidad sólida de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en dicho intervalo composicional. Entre  $\text{LaY65}$  y  $\text{LaY85}$  el volumen de celda unidad permanece constante. Asimismo, el volumen de la celda  $\alpha\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  permanece constante en dicho intervalo composicional. El hecho de que el volumen de la celda unidad de ambas fases permanezca constante entre  $\text{LaY65}$  y  $\text{LaY85}$  es una clara indicación de la saturación de ambas fases en La y en Y (la relación La/Y permanece fija en cada fase) y, por tanto, de la coexistencia de ambas fases en dicho intervalo. Hay que tener en cuenta que este fenómeno es posible debido a que la proporción másica G/ $\alpha$  está cambiando con la composición, como se verá más adelante.

### b) Isotermas de 1500 °C y 1600 °C

La Figura 4 muestra los diagramas de XRD experimentales correspondientes a distintas composiciones representativas del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1500 °C. El diagrama de XRD de la muestra LaY0 se corresponde fielmente con el patrón de difracción de la fase G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 01-082-0729), en buen acuerdo con el diagrama de Felsche.<sup>27</sup>



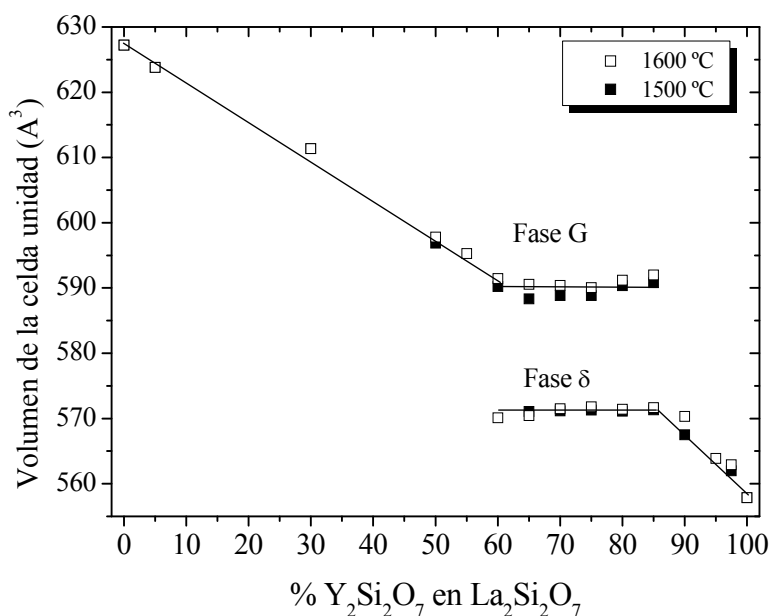
**Figura 4:** Diagramas de XRD de determinadas composiciones pertenecientes al sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinadas a 1500 °C. Se ha incluido la posición de las reflexiones correspondientes a la fase G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 01-082-0729, marcas grises),  $\delta$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 01-076-0204, marcas azules) y  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-042-0167, marcas moradas).

El aumento del contenido en itrio hasta LaY60 se traduce en el desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos  $2\theta$  mayores, consistentes con la presencia de Y en la celda unidad de G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Además ciertas reflexiones se resuelven a medida que aumenta el contenido en Y. Por ejemplo, en la región en torno a 26°  $2\theta$ , la única banda presente en LaY0 y LaY30 se convierte en tres reflexiones a 26.4, 29.6 y 27.1°  $2\theta$  en el diagrama correspondiente a LaY65. Este hecho se debe a que la disminución absoluta de los parámetros de red no es la misma a lo largo de los 3 ejes cristalográficos, como

se discutirá en la siguiente sección. El diagrama de XRD correspondiente a la muestra LaY65 exhibe, además de las reflexiones características de la fase  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , un conjunto de reflexiones que coinciden con el PDF 01-076-0204, correspondiente a la fase  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La coexistencia de ambas fases, G y  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , se extiende hasta que el contenido en Y del sistema es igual al 85%, observándose un aumento de la intensidad de las reflexiones de  $\delta$  y una disminución de las de G a medida que aumenta la cantidad de Y en dicho intervalo. El diagrama de XRD de LaY90 solo exhibe las reflexiones características del polimorfo  $\delta$ . Finalmente, un incremento en el contenido en Y hasta el 97.5% causa la aparición, junto con las reflexiones características de  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , de una serie de nuevas reflexiones correspondientes a la fase  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-042.0167), con ligeras diferencias tanto en la posición como en la intensidad de los picos, lo cual indica la presencia de La en la celda unidad de  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

La isoterma a 1600 °C muestra diagramas de difracción muy similares a los observados para la isoterma de 1500 °C, con pequeñas variaciones en los intervalos de estabilidad de las fases G y  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los diagramas de XRD en el intervalo LaY0-LaY55 son compatibles con  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , mientras que los correspondientes al intervalo LaY60-LaY85 muestran la coexistencia de G- y  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por lo tanto, el intervalo monofásico de estabilidad para  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es más corto a 1600 °C que a 1500 °C. Además, sólo se observan reflexiones correspondientes a  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en los diagramas de XRD correspondientes a las composiciones LaY90-LaY100.

La evolución del volumen de celda unidad frente al contenido en Y se ha representado en la Figura 5 para los miembros del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{ - Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinados a 1500 °C y 1600 °C. Como en el caso anterior, dichos volúmenes se obtuvieron a partir del análisis de los diagramas de XRD mediante el método Le Bail tomando como datos cristalográficos iniciales los descritos para las fases puras  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>38</sup>  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>39</sup> y  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>40</sup>



**Figura 5:** Evolución del volumen de la celda unidad en función del contenido en Y para G-(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y δ-(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en las muestras calcinadas a 1500 °C (cuadrados sólidos) y 1600 °C (cuadrados abiertos). La magnitud del error de las medidas realizadas mediante el método de Le Bail son del orden del tamaño de los símbolos.

Ambas isotermas presentan comportamientos similares, mostrando dos etapas bien diferenciadas. En la región de estabilidad monofásica correspondiente a G-(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (muestras con bajo contenido en Y), se advierte un descenso lineal en el volumen de celda conforme aumenta el contenido en Y, indicando la existencia de solubilidad sólida de Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Cuando dicho contenido alcanza un valor de ~ 60% en el caso de la isoterma a 1600 °C, o de ~ 65% en la de 1500 °C, comienza la región de coexistencia de G y δ, y los volúmenes de ambas celdas permanecen constantes, como es de esperar en el caso de la coexistencia de dos fases, como se explicó anteriormente. A partir de la composición LaY85 el volumen de la única fase estable, δ-(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, disminuye linealmente hasta LaY100, para ambas isotermas, indicando solubilidad sólida de La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El comportamiento lineal que aparece en los extremos composicionales indica que el compuesto Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es completamente soluble en G-(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> desde LaY0 hasta aproximadamente un



~65% a 1500 °C y ~60% a 1600 °C. Finalmente, cabe indicar que el compuesto  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es completamente soluble en  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , desde LaY90 hasta LaY100.

#### 4.1.2.- Estudios de difracción en polvo de alta resolución de sincrotrón (SPD)

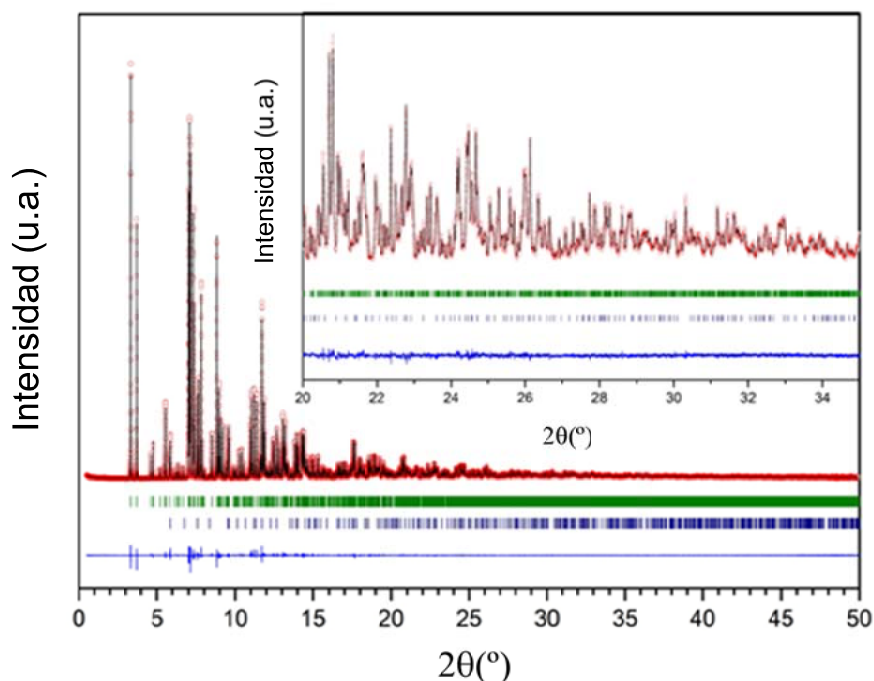
Con objeto de determinar con precisión las fronteras entre los campos de estabilidad de fases del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  descritos en la sección anterior, así como de analizar la distribución de La e Y en los distintos sitios cristalográficos de tierra rara disponibles en la celda unidad de cada una de dichas fases se registraron y analizaron diagramas de difracción de sincrotrón de alta resolución (SPD) en un número elevado de muestras representativas del sistema. A continuación se muestran los resultados obtenidos de dicho análisis.

##### *a) Isotermas de 1500 °C y 1600 °C*

Los diagramas de SPD correspondientes a las composiciones de estas isotermas se analizaron mediante el método Rietveld tomando como datos cristalográficos de partida los publicados en la bibliografía para los miembros puros  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>38</sup>  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>39</sup> y  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>40</sup> Se consideró que los sitios cristalográficos de tierra rara presentes tanto en la fase G (2 sitios RE) como en la fase  $\delta$  (1 sitio RE) presentan una ocupación máxima, y además se diseñó el refinamiento de tal manera que los iones  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  pudieran compartir un mismo sitio cristalográfico. La ocupación relativa La/Y del único sitio de RE de la fase  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se fijó de acuerdo con la composición nominal, mientras que en el caso de la fase  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se impuso la restricción de mantener la cantidad total de La (y de Y) de los dos sitios igual a la nominal.

Los diagramas de SPD de las composiciones correspondientes a la región monofásica  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY0-LaY65 en la isoterma de 1500 °C y LaY0-LaY60 en la de 1600 °C, según indicaron los datos de XRD descritos en la sección anterior) se

analizaron usando el grupo espacial  $P2_1/c$ , tomando como datos cristalográficos de partida los publicados en la bibliografía para la fase  $G-La_2Si_2O_7$ .<sup>38</sup> Se incluyó además en el refinamiento la fase cristobalita, que aparece como impureza muy minoritaria como consecuencia del pequeño exceso de TEOS empleado en la síntesis, como se comentó en la sección “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral. En la Figura 6 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama experimental así como el calculado y la curva diferencia resultantes del análisis Rietveld para el compuesto LaY55. Los resultados del análisis para dicha composición se muestran en las Tablas 2 y 3.



**Figura 6:** Diagrama de SPD experimental obtenido para el compuesto  $G-La_{0.9}Y_{1.1}Si_2O_7$  (LaY55) calcinado a 1600 °C. Se ha incluido el resultado del ajuste (línea sólida roja), así como la curva diferencia. Las marcas de color verde hacen referencia a la fase G, mientras que las negras aluden a la fase cristobalita detectada como impureza (6.6 % en peso).

La Tabla 2 muestra las posiciones y factores de desplazamiento atómicos así como las ocupaciones de los dos sitios de RE, mientras que en la Tabla 3 se incluyen las principales distancias interatómicas. Asimismo, los datos de la Tabla 2 se han empleado para representar la estructura  $G-(La,Y)_2Si_2O_7$  del compuesto LaY55 (Figura

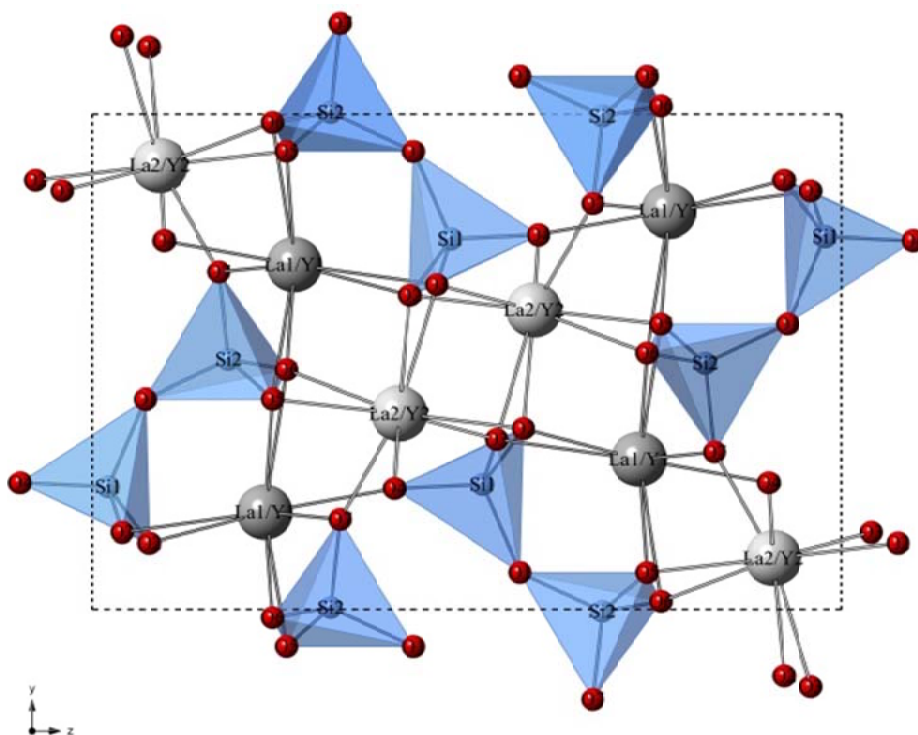
7). La estructura consta de unidades diédricas  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  en configuración eclipsada entre las que se disponen los iones de RE en dos sitios cristalográficos distintos, ambos coordinados por 8 oxígenos.

**Tabla 2:** Posiciones atómicas refinadas para  $\text{G-La}_{0.9}\text{Y}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY55) a partir del diagrama de SPD registrado a temperatura ambiente. Grupo espacial  $P2_1/c$ ;  $a = 5.37966(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.58189(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.03969(2) \text{ \AA}$  y  $\beta = 113.3689(1)^\circ$ .  $R_{wp} = 9.23$ ;  $R_p = 7.62$ ;  $\chi^2 = 2.02$ .

Átomo	Sitio	x	y	z	Uiso (x100)	Ocupación
La1/Y1	4e	0.52725(6)	0.80412(3)	0.77101(2)	0.78(1)	0.799(1)/0.201(1)
La2/Y2	4e	0.85728(7)	0.60597(4)	0.59016(3)	0.64(1)	0.101(1)/0.899(1)
Si1	4e	0.7981(2)	0.2474(1)	0.0211(1)	0.72(3)	1
Si2	4e	0.9089(2)	0.5029(2)	0.1817(7)	0.76(3)	1
O1	4e	0.8516(5)	0.4210(3)	0.0715(2)	1.51(8)	1
O2	4e	0.0653(5)	0.1345(3)	0.0754(2)	0.54(6)	1
O3	4e	0.5603(5)	0.1564(3)	0.0433(2)	1.46(8)	1
O4	4e	0.7684(5)	0.2542(3)	0.9049(2)	0.64(6)	1
O5	4e	0.7395(5)	0.4242(3)	0.2415(2)	0.47(6)	1
O6	4e	0.2259(5)	0.4852(3)	0.2600(2)	1.11(7)	1
O7	4e	0.8107(5)	0.6815(3)	0.1698(2)	1.03(7)	1

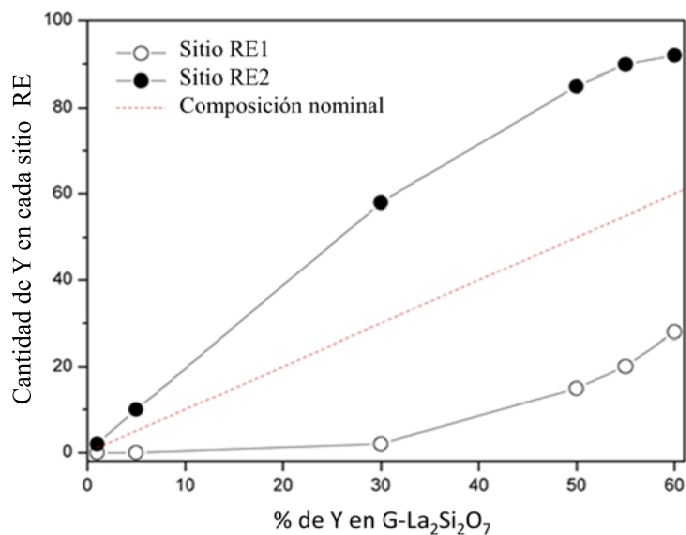
**Tabla 3:** Principales distancias atómicas presentes en la estructura  $\text{G-La}_{0.9}\text{Y}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY55).

Distancias La1/Y1-O (Å)		Distancias La2/Y2-O (Å)		Distancias Si-O (Å)	
La1/Y1-O2	2.446(2)	La2/Y2-O2	2.531(3)	Si1-O1	1.626(3)
La1/Y1-O3	2.848(3)	La2/Y2-O2	2.395(2)	Si1-O2	1.648(3)
La1/Y1-O4	2.386(2)	La2/Y2-O3	2.325(2)	Si1-O3	1.630(3)
La1/Y1-O5	2.394(2)	La2/Y2-O3	2.687(2)	Si1-O4	1.577(3)
La1/Y1-O5	2.699(3)	La2/Y2-O4	2.360(3)		
La1/Y1-O6	2.928(3)	La2/Y2-O5	2.509(2)	Si2-O1	1.614(3)
La1/Y1-O6	2.392(3)	La2/Y2-O6	2.447(3)	Si2-O5	1.611(3)
La1/Y1-O7	2.466(3)	La2/Y2-O7	2.205(3)	Si2-O6	1.629(2)
				Si2-O7	1.608(3)



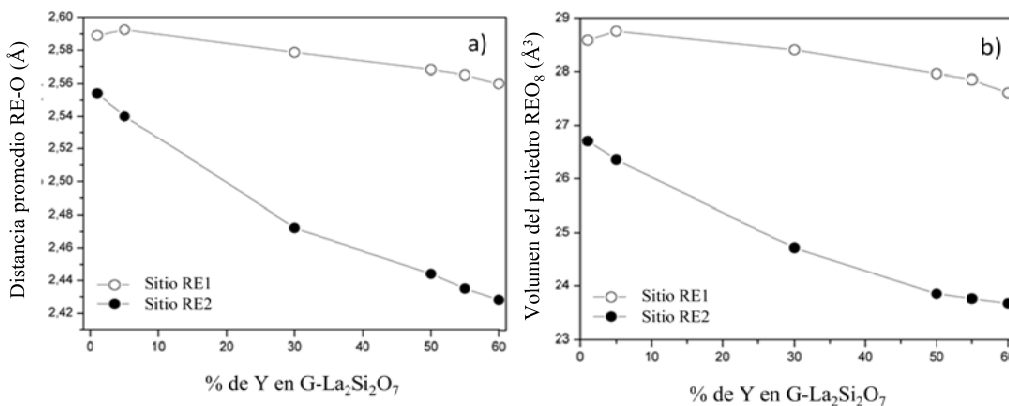
**Figura 7:** Vista de la estructura refinada para  $G\text{-La}_{0.9}\text{Y}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY55) dispuesta a lo largo de la dirección [100].

El análisis mediante el método de Rietveld sobre los diagramas de SPD en la región monofásica de estabilidad de la fase  $G\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  permitió, además, establecer el mecanismo de sustitución de Y por La en los dos sitios cristalográficos de RE presentes en la celda unidad de la fase G. En la Figura 8 se muestra la ocupación de cada sitio de RE por Y frente al contenido de Y en  $G\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se puede concluir de esta figura que dicho mecanismo no obedece a una distribución homogénea de La e Y entre ambos sitios. El Y prefiere claramente ocupar el sitio RE2 mientras que el sitio RE1 solamente comienza a llenarse con Y cuando el sitio RE2 está casi lleno de Y, lo cual ocurre alrededor de la composición LaY50. Los valores de distancias medias RE-O y volúmenes del poliedro  $\text{REO}_8$  que se han representado en las Figuras 9a y 9b para el intervalo composicional de estabilidad de  $G\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  apoyan esta conclusión. Así, ambos valores presentan una clara disminución para el sitio RE2 a medida que aumenta el contenido en Y, mientras que para el sitio RE1 la disminución es muy leve.



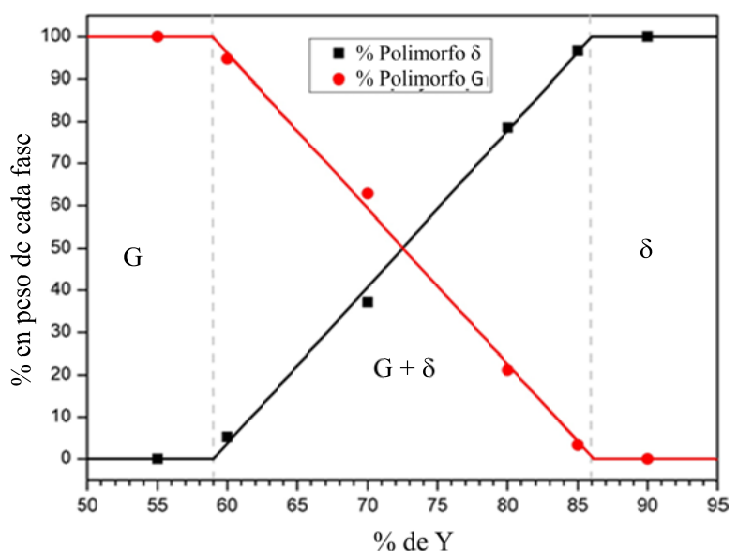
**Figura 8:** Evolución del contenido de Y en los sitios RE1 y RE2 en función de la composición nominal de Y para el sistema  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinado a 1600 °C.

El hecho de que el Y ocupe preferentemente el sitio RE2 puede explicarse en base a los volúmenes de los poliedros de coordinación de los sitios RE1 y RE2 del miembro final  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Así, mientras que el volumen del poliedro RE1 es inferior a los 27 Å<sup>3</sup>, el del poliedro RE2 es cercano a los 29 Å<sup>3</sup> (ver Figura 9b) y por tanto el  $\text{Y}^{3+}$ , que es más pequeño que el  $\text{La}^{3+}$ , se acomoda preferentemente en el centro del poliedro de menor volumen puesto que de esta manera produce menor distorsión de la estructura.



**Figura 9:** a) Distancia promedio para los distintos enlaces RE-O presentes en cada sitio. b) Volumen del poliedro de coordinación REO8 para la serie  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en función de la cantidad de Y presente en el sistema  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinado a 1600 °C.

Por otra parte, los refinamientos estructurales para las muestras LaY60, LaY70, LaY80 y LaY85 se realizaron introduciendo las fases G y  $\delta$ , como indicaron los datos de XRD, además de cristobalita, que fue detectada como fase minoritaria mediante SPD. En cuanto a la metodología seguida en el refinamiento, se dejó libre el contenido de La e Y en cada fase así como en los dos sitios RE disponibles en la celda unidad de G, obteniéndose valores muy similares para las 4 muestras analizadas. Así, se obtuvieron valores cercanos al 60% de Y en la fase G (con una mayor preferencia de los átomos de Y en el sitio RE2) y al 87% de Y en la fase  $\delta$ . El hecho de obtener valores similares en las 4 muestras confirma la existencia de dos fases en equilibrio en dicho intervalo composicional. Este fenómeno es posible porque la proporción de fases G y  $\delta$  va cambiando con la composición, como indican los resultados correspondientes del refinamiento, que se representan en la Figura 10.

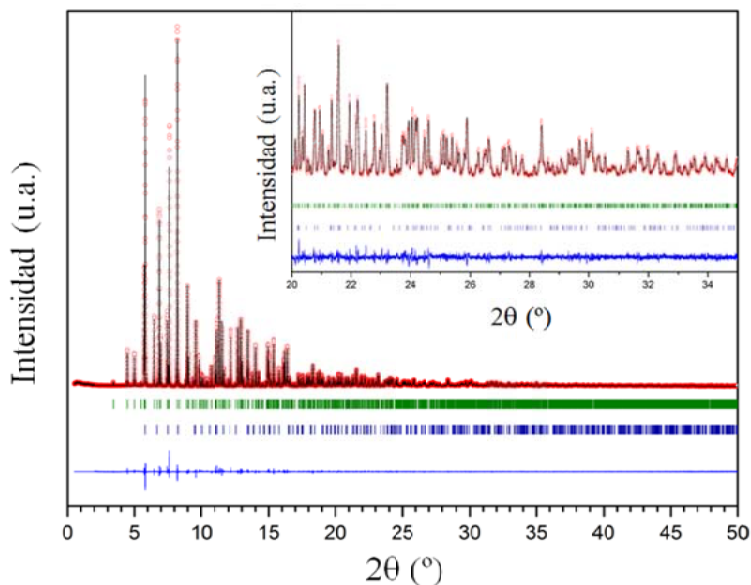


**Figura 10:** Evolución del contenido de las fases G- y  $\delta$ - $(La,Y)_2Si_2O_7$  en función del contenido en Y. Las líneas de ajuste proporcionan los valores de 59(±1) y 86(±1) % de Y para el contenido límite de las fases G y  $\delta$  respectivamente.

Así, se observa que a medida que aumenta el contenido nominal de Y, aumenta linealmente el % de fase  $\delta$ , mientras que el % de fase G disminuye en la misma proporción. Los puntos en el intervalo LaY60-LaY85 se ajustaron adecuadamente a dos rectas, que intersectan a las rectas de pendiente cero y ordenada en 0% y 100%

correspondientes a los dominios monofásicos. Dichas intersecciones tienen lugar en  $59(\pm 1)$  y  $86(\pm 1)$  % de Y, que son los límites de la región bifásica con las regiones monofásica de G y  $\delta$ , respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos en la sección anterior a partir de los diagramas de XRD crudos.

Por último, se refinaron las estructuras correspondientes a las composiciones LaY90, LaY95 y LaY99, introduciendo la fase  $\delta$ , si bien para el caso del compuesto LaY99 fue necesario incluir también la fase  $\gamma$ . El porcentaje en peso de dicha fase representó un  $\sim 15\%$  del total. Debido a que solamente existe un único sitio cristalográfico RE en la fase  $\delta$ , no existe posibilidad de que se produzca un mecanismo de sustitución determinado, como en el caso de la fase G. El diagrama experimental y el ajuste para LaY90 se muestran en la Figura 11, mientras que las Tablas 4 y 5 muestran los parámetros atómicos refinados así como las principales distancias interatómicas respectivamente para la fase  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$ . Estos datos se han empleado para representar la estructura de  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$  (Figura 12).



**Figura 11:** Diagrama de SPD experimental obtenido para el compuesto  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY90) calcinado a  $1600^\circ\text{C}$ . Se ha incluido el resultado del ajuste (línea sólida roja), así como la curva diferencia. Las marcas de color verde hacen referencia a la fase G, mientras que las negras aluden a la fase cristobalita detectada como impureza (7.4% wt).  $R_{wp} = 10.46$ ;  $R_p = 8.50$ ;  $\chi^2 = 2.28$ .

**Tabla 4:** Coordenadas atómicas refinadas obtenidas a partir de SPD para  $\delta$ -La<sub>0.2</sub>Y<sub>1.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaY90) registradas a temperatura ambiente. (a) Grupo espacial *Pnam*;  $a = 13.74372(4)$  Å,  $b = 5.02936(4)$  Å,  $c = 8.20701(9)$  Å.

Átomo	Sitio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Uiso (x100)	Ocupación
La1/Y1	8d	0.12573(2)	0.33920(5)	-0.00833(4)	0.659(5)	0.1/0.9
Si1	4c	0.32023(9)	0.3761(3)	0.25	0.71(3)	1
Si2	4c	0.54033(9)	0.6260(3)	0.25	0.84(3)	1
O1	8d	0.2694(1)	0.4864(3)	0.0866(2)	0.56(5)	1
O2	4c	0.3449(2)	0.0655(5)	0.25	0.44(7)	1
O3	4c	0.4211(2)	0.5605(5)	0.25	0.51(7)	1
O4	8d	0.5481(1)	0.7928(3)	0.0824(2)	0.66(5)	1
O5	4c	0.5998(2)	0.3513(6)	0.25	0.69(6)	1

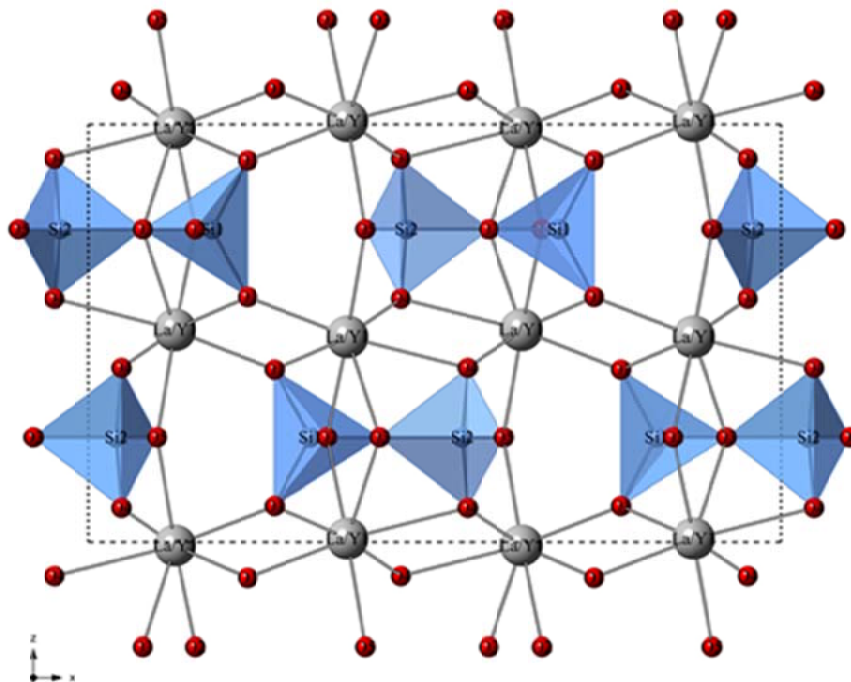
**Tabla 5:** Principales distancias interatómicas para  $\delta$ -La<sub>0.2</sub>Y<sub>1.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaY90).

Distancias La/Y-O (Å)		Distancias Si-O (Å)	
La/Y-O1	2.248(2)	Si1-O1 (x2)	1.611(2)
La/Y-O1	2.374(2)	Si1-O2	1.599(3)
La/Y-O2	2.322(1)	Si1-O3	1.668(3)
La/Y-O3	2.512(2)		
La/Y-O4	2.476(2)	Si2-O3	1.672(3)
La/Y-O4	2.262(2)	Si2-O4 (x2)	1.615(2)
La/Y-O5	2.354(1)	Si2-O5	1.605(3)

La estructura  $\delta$ -(La,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se caracteriza por presentar una celda unidad con simetría ortorrómbica, con unidades [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> en configuración eclipsada dispuestas formando láminas alternas según la dirección [001]. El ángulo SiOSi de la unidad diédrica en el caso de la composición LaY90 es de 105.7°. La estructura presenta un único sitio cristalográfico de RE, siendo su número de coordinación igual a 7. Los átomos de RE se encuentran situados formando láminas paralelas alternas también en la dirección [001]. Finalmente, dado que los diagramas de XRD de la isoterma de 1500 °C mostraron un comportamiento muy similar a los de la isoterma de 1600 °C, sólo se registró el diagrama de SPD correspondiente a la composición LaY75. El análisis estructural mediante el método Rietveld indicó que el contenido en Y es cercano al 15% para la fase  $\delta$  y del 50 % para la fase G. Por tanto, los límites composicionales de



los dominios monofásicos también parecen ser similares a los calculados para la isoterma a 1600 °C.



**Figura 12:** Vista de la estructura refinada del compuesto (LaY90) a lo largo de la dirección [010].

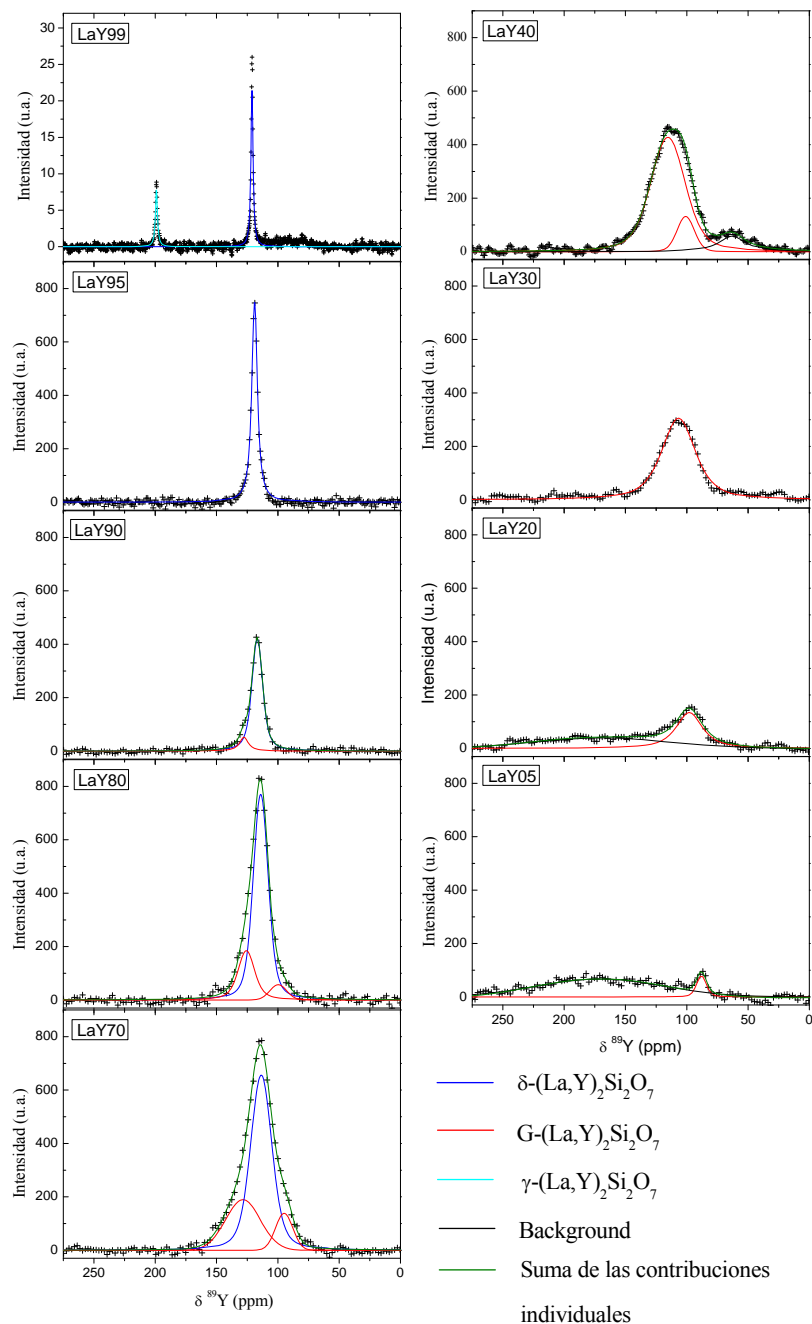
#### *b) Isotermas de 1300 °C y 1400 °C*

Se registraron los diagramas de SPD de la muestra LaY70 calcinada a 1300 °C y 1400 °C, observándose un ensanchamiento considerable de las reflexiones a medida que disminuye la temperatura, lo que complica la obtención de información a partir del refinamiento estructural. Aun así, se realizaron los refinamientos Rietveld con ambos diagramas de SPD, obteniéndose valores de límites composicionales muy próximos en los dos casos y a su vez similares a los obtenidos para las isotermas de 1500 °C y 1600 °C.

#### 4.1.3.- Estudio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^{89}\text{Y}$

Los cambios estructurales en el entorno local de Y se analizaron mediante espectroscopia de MAS-NMR de  $^{89}\text{Y}$ . La Figura 13 muestra los espectros experimentales obtenidos para varios compuestos del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinados a 1600 °C. El espectro de LaY99 muestra dos bandas a 199 ppm y 121 ppm que corresponden a las resonancias de  $^{89}\text{Y}$  en las fases  $\gamma$ - y  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , en buen acuerdo con los datos de difracción así como con las asignaciones de desplazamientos químicos de  $^{89}\text{Y}$  que se encuentra en la bibliografía.<sup>29</sup> La señal de  $\gamma\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  desaparece en el espectro de LaY95, de acuerdo con los datos de difracción y a partir de esta composición todos los espectros muestran una sola banda que se ensancha y se hace más asimétrica a medida que disminuye el contenido en Y. La intensidad de la señal en los espectros correspondientes a las muestras LaY05-LaY40 disminuye progresivamente a medida que disminuye el contenido en Y, debido a que dicha intensidad depende, precisamente, de la cantidad de núcleos de Y presentes en la muestra.

Todos los espectros se simularon empleando las resonancias esperadas de las diferentes fases dictadas por los datos de difracción y los resultados se encuentran en la Tabla 6 y en la propia Figura 13. De esta manera, la banda más intensa del espectro de LaY99 así como la única presente en el de LaY95 se ajustaron a una resonancia simple correspondiente a Y en el único sitio cristalográfico de RE de la celda unidad  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los valores correspondientes de anchura a media altura (FWHM, del inglés *Full Width at Half Maximum*) aumentan a medida que disminuye la cantidad de Y, como resultado del mayor número de entornos posibles alrededor del Y. La simulación del espectro de LaY90 requirió una contribución adicional posiblemente debida a una fase  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  poco cristalina no detectada mediante difracción. En cuanto a los compuestos LaY80 y LaY70, los datos de difracción mostraron, claramente, la presencia tanto de la fase  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como de la fase  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 13:** Espectros de  $^{89}\text{Y}$  CPMG NMR experimentales (cruces) y simulados (líneas sólidas) para varias composiciones pertenecientes al Sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El número total de barridos acumulados durante el registro siguiendo un procesamiento de pulsos tipo CPMG fueron: LaY05 (720 barridos), LaY20 (480 barridos), LaY30 (600 barridos), LaY40 (480 barridos), LaY70 (240 barridos), LaY80 (240 barridos), LaY90 (120 barridos), LaY95 (120 barridos). La muestra LaY99 se registró empleando una secuencia de pulsos tipo spin-echo.

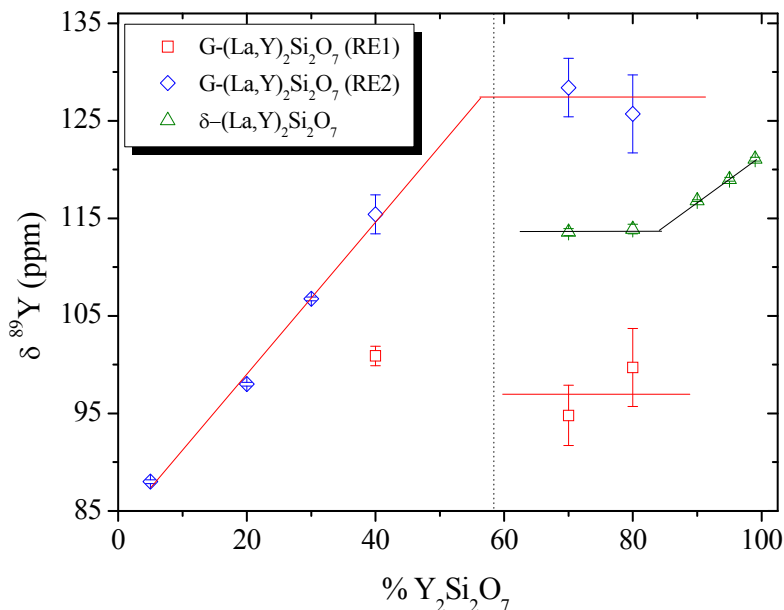
**Table 6:** Valores de desplazamiento químico de  $^{89}\text{Y}$ , anchura a mitad de altura (FWHM) y área bajo la curva correspondiente a las distintas contribuciones resultantes de las simulaciones de los espectros de  $^{89}\text{Y}$  NMR.

Muestra	$\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$			G-(La,Y) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (sitio RE2)			G-(La,Y) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (sitio RE1)		
	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	Área bajo la curva	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	Área bajo la curva	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	Área bajo la curva
<b>LaY05</b>	-	-	-	88.0(0.2)	9.3(0.5)	100	-	-	-
<b>LaY20</b>	-	-	-	97.9(0.2)	25.4(0.8)	100	-	-	-
<b>LaY30</b>	-	-	-	106.7(0.2)	32.8(1.2)	100	-	-	-
<b>LaY40</b>	-	-	-	115.2(0.6)	33.7(1.5)	88	100.7(0.8)	17.9(1.9)	12
<b>LaY70</b>	113.6(0.3)	20.5(1.5)	65	128.4(3.0)	33.4(5.0)	26	94.8(3.1)	16.6(2.0)	9
<b>LaY80</b>	113.9(0.5)	14.4(1.5)	74	125.7(4.0)	16.0(5.0)	20	99.6(4.0)	16.2(2.0)	6
<b>LaY90</b>	116.8(0.1)	10.4(0.9)	93	127.8(8.0)	8.7(6.0)	7	-	-	-
<b>LaY95</b>	118.98	5.32	100	-	-	-	-	-	-
<b>LaY99</b>	121.07(0.01)	2.1(0.2)	73	199.05(0.05)*	2.1(0.2)*	27*	-	-	-

\* Parámetros correspondientes a la fase  $\gamma\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  observada en la composición LaY99.

La simulación de sus espectros se realizó fijando inicialmente los valores de los siguientes parámetros, obtenidos mediante difracción: % en peso de cada fase (ver Figura 10) y niveles de ocupación de los sitios cristalográficos RE1 y RE2 de la fase  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ver Figura 8). Ambos parámetros se dejaron variar dentro de ciertos límites en las siguientes etapas del ajuste hasta que finalmente se dejaron completamente libres. La banda principal del espectro de la muestra LaY40 se ajustó a dos resonancias correspondientes a los dos sitios cristalográficos de Y presentes en la celda unidad de  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que es la única fase estable en esta composición. La relación de áreas de ambas resonancias está en buen acuerdo con los datos obtenidos mediante difracción. La banda ancha que aparece a frecuencias más bajas (63 ppm) podría estar causada por una posible impureza de Y que no fue detectada mediante difracción. Finalmente, los espectros correspondientes a las muestras LaY05, LaY20 y LaY30 se simularon correctamente con una única resonancia, que demuestra la ocupación preferente del sitio RE2 por parte del Y en la estructura  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , como se observó a partir de los datos de difracción. Para estos espectros, los valores de FWHM aumentan con el contenido en Y como resultado de un mayor número de entornos químicos posibles alrededor de los núcleos de Y.

La Figura 14 muestra los valores de los desplazamientos químicos de  $^{89}\text{Y}$ , obtenidos en las simulaciones anteriores, frente al contenido en Y. Los valores de desplazamiento químico correspondientes a la fase  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  decrecen linealmente a medida que disminuye el contenido en Y desde LaY99 hasta LaY90, en buen acuerdo con la solución sólida de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  determinada mediante difracción. En el otro extremo del sistema, a bajos contenidos en Y, los valores de desplazamiento químico de  $^{89}\text{Y}$  correspondientes a Y en el sitio RE2 de la celda unidad de  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  aumentan linealmente a medida que aumenta el contenido en Y, en buen acuerdo también con la solución sólida de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  determinada mediante difracción. Para las composiciones intermedias LaY70-LaY80, que pertenecen a la región bifásica (G +  $\delta$ ) del sistema, los diagramas de difracción de alta resolución indicaron que las características estructurales de ambas fases, G y  $\delta$ ,



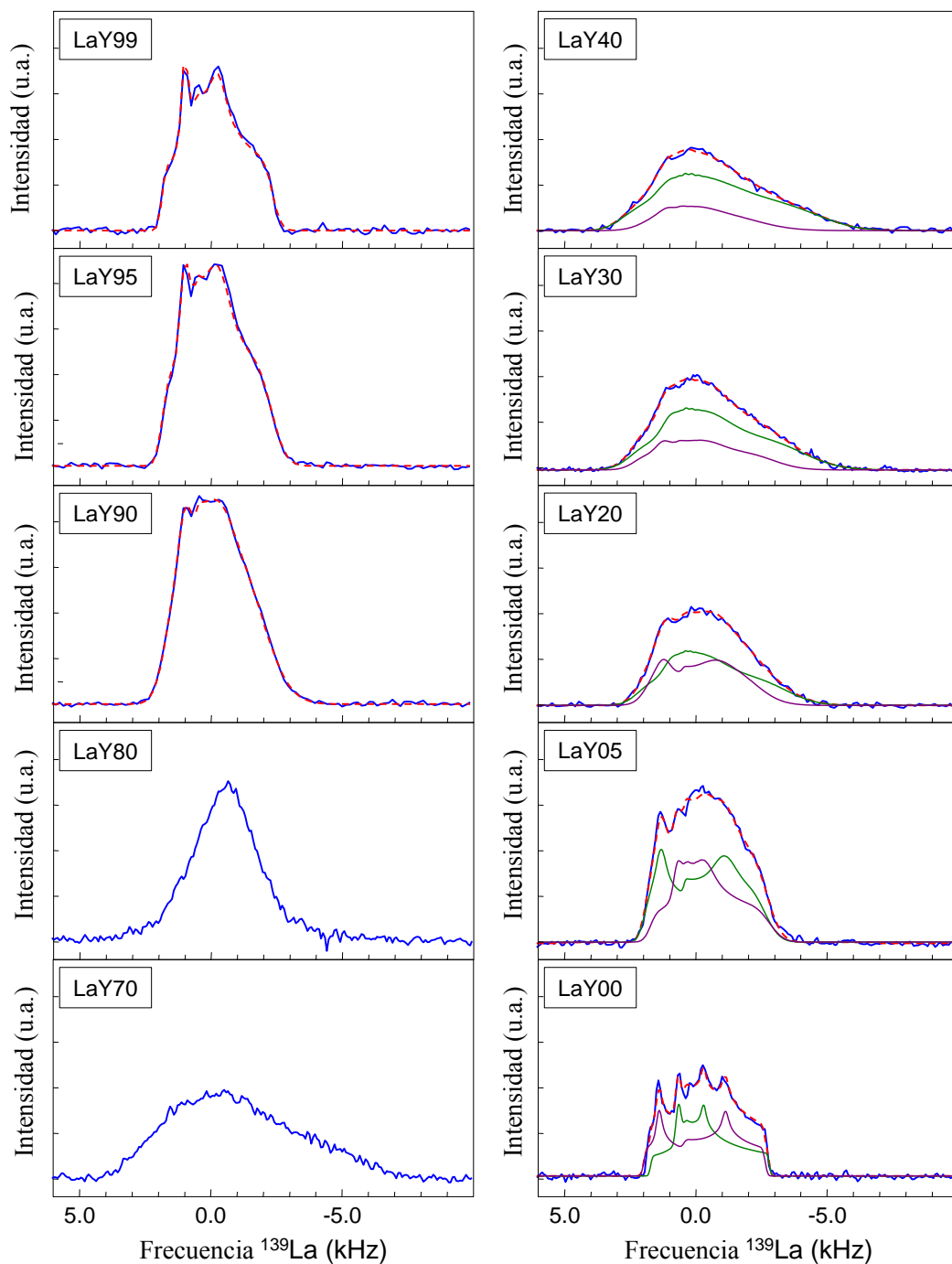
**Figura 14:** Desplazamientos químicos de  $^{89}Y$  en función del contenido de Y en las muestras de  $(La,Y)_2Si_2O_7$  calcinadas a 1600 °C.

permanecían constantes. La simulación de los espectros de NMR de las muestras LaY70 y LaY80 es consistente con aquellos resultados, mostrando desplazamientos químicos de  $^{89}Y$  constantes dentro de las desviaciones estándar del cálculo. Por último, la intersección de la línea de regresión correspondiente a los desplazamientos químicos de  $^{89}Y$  en el sitio RE2 de la celda unidad de  $G-(La,Y)_2Si_2O_7$  en la región monofásica con la horizontal correspondiente a dichos sitios en la región bifásica (G+ $\delta$ ) proporciona un valor de 58% de Y para el límite de ambas regiones. Por su parte, la intersección para el caso del límite de la región monofásica de  $\delta$  con la bifásica se encuentra en 85% de Y. Ambos valores presentan un buen acuerdo con los obtenidos en los refinamientos de los diagramas de SPD. Finalmente, es importante destacar que en esta Tesis se han descrito, por primera vez en la bibliografía, los valores de desplazamiento químico de  $^{89}Y$  en la estructura  $G-RE_2Si_2O_7$ .

#### 4.1.4 Estudio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^{139}\text{La}$

Los espectros de  $^{139}\text{La}$  NMR de diferentes miembros del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinados a 1600 °C se han incluido en la Figura 15. Se observa una clara evolución del perfil en función de la sustitución La/Y con el contenido en La de las muestras. Así, los espectros de las composiciones extremas del sistema (LaY00 y LaY99) exhiben discontinuidades muy pronunciadas que se van suavizando a medida que aumenta el contenido en Y desde LaY0 o disminuye desde LaY99. Este hecho refleja un progresivo aumento del desorden existente en los entornos químicos de los núcleos de La conforme aumenta el contenido en Y en la fase G y conforme aumenta el contenido en La correspondiente a la fase  $\delta$ .

La simulación de los espectros fue complicada sobre todo para las composiciones con más de un 5% de Y, cuyos espectros sólo pudieron simularse de manera exitosa empleando el modelo extendido de Czjzek, recientemente descrito por Le Caër et al.<sup>41</sup> Este modelo permite describir perfectamente la perturbación progresiva que sufre un entorno de La definido por los parámetros cuadrupolares  $C_Q$  (constante de acoplamiento cuadrupolar) y  $\eta_Q$  (asimetría del gradiente del campo eléctrico). Además el modelo tiene en cuenta el desorden estadístico en torno a los núcleos, el cual viene definido por la distribución de desplazamientos químicos isotrópicos  $\Delta\delta_{iso}$ , las constantes de acoplamiento cuadrupolar y un parámetro ajustable,  $\varepsilon$ , cuyo valor se desvía de 0 a medida que aumenta el desorden. El valor de todos estos parámetros se muestran en la Tabla 7. Los errores calculados a partir de las simulaciones se determinaron usando el modelo de Monte Carlo,<sup>42</sup> donde por cada espectro se generaron 1000 conjuntos de datos en un modelo en el que se añadió el ruido experimental y ajustado siguiendo el mismo procedimiento. Las desviaciones estándar  $\sigma$ , o la anchura a media altura  $\Delta$ , relacionadas con una distribución Gaussiana ( $\Delta = 2 \sqrt{(2\ln(2))\sigma}$ ), se usaron para estimar las incertidumbres.



**Figura 15:** Espectros experimentales (línea azul) y simulados (línea discontinua roja) de NMR de  $^{139}\text{La}$  para varias composiciones de la familia de compuestos  $(\text{La,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  junto con las componentes individuales usadas para las simulaciones cuando éstas son relevantes.



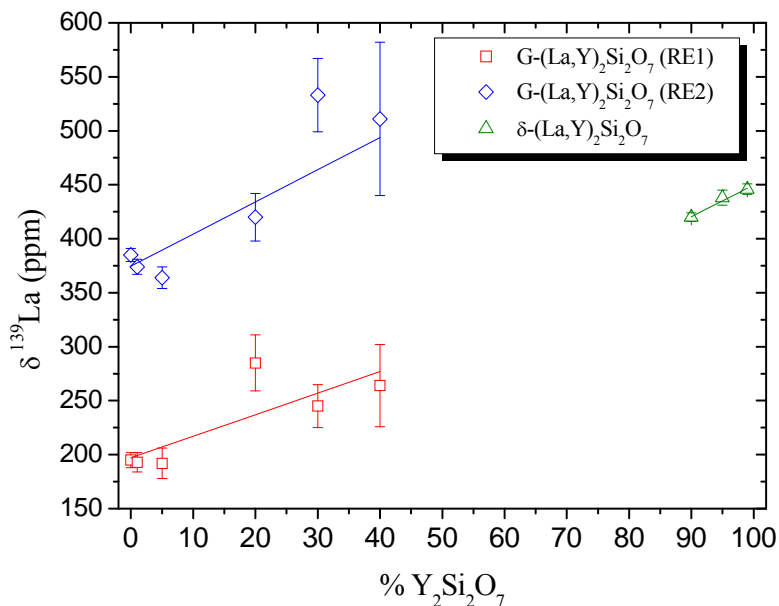
**Tabla 7:** Resultados de las simulaciones de los espectros de NMR de  $^{139}\text{La}$  en estático sobre cada uno de los sitios cristalográficos de RE. Para ello se usó un ensanchamiento de línea cuadrupolar de Segundo orden para las muestras LaY00 y LaY01, mientras que fue necesario el modelo extendido de Cjzek<sup>41</sup> para el resto de composiciones. Las columnas nombradas como “ $\pm$ ” hacen referencia a la desviación estándar (calculada mediante el método de Monte-Carlo) del parámetro precedente.

%Y	%	$\pm$	$\delta_{\text{iso}}$	$\pm$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	$\pm$	$C_Q$	$\pm$	$\Delta C_Q$	$\pm$	$\eta_Q$ $\pm 0.05$	$\epsilon$ $\pm 0.05$
00	49	1.3	196	7	2.5	0.4	48.2	0.1	-	-	0.71	-
	51	1.1	385	6	2.5	0.3	48.2	0.1	-	-	0.33	-
01	47	1.4	194	9	3.2	0.5	48.8	0.2	-	-	0.72	-
	53	1.2	374	7	2.8	0.3	55.1	0.1	-	-	0.33	-
05	44	1.1	191	12	99.8		49.3	0.4	5.9	1.4	0.70	0.15
	56	1.1	365	9	87.6		55.4	0.3	6.1	1.2	0.35	0.15
20	55.6	1.1	284	26	94.4	-	57.1	0.6	10.6	1.4	0.70	0.30
	44.4	-	420	22	94.4	-	54.5	0.7	10.2	2.4	0.40	0.25
30	69.5		244		94.4	-	61.5		12.6		0.70	0.25
	30.5	-	533		94.4	-	56.4		9.5		0.60	0.25
40	76.3		264		94.4	-	65.3		11.0		0.75	0.30
	23.7	-	511		94.4	-	54.2		14.4		0.60	0.40
90	100	0.1	420	4	-	-	49.6	0.1	10.4	0.4	0.55	0.34
95	100	0.1	438	7	-	-	48.7	0.1	5.1	0.8	0.60	0.20
99	100	0.1	446	5	-	-	48.4	0.1	2.8	0.8	0.60	0.14

El espectro correspondiente a la muestra  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY00) se simuló adecuadamente usando dos resonancias cuadrupolares de segundo orden con una ligera distribución de desplazamiento químico isotrópico,  $\Delta\delta_{\text{iso}}$  con una proporción 49/51, en buen acuerdo con la proporción esperada 1:1 de núcleos de La en cada sitio de RE de la celda unidad  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>38</sup> La incorporación de un 1% de Y a la estructura  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaY01), no produjo cambios apreciables en los valores obtenidos de la simulación dentro de los límites de incertidumbre de las medidas. Esto indica que el número de átomos de La afectados por la presencia de Y en la estructura son demasiado pequeños como para ser detectados por NMR. Sin embargo, a partir de un 5% en Y, el modelo extendido de Cjzek fue estrictamente necesario para simular

los espectros. Como ya se comentó anteriormente, dicho modelo permite describir el aumento del desorden local alrededor de los entornos de los núcleos de La.

Dicho desorden se infiere a partir del incremento de los valores de  $C_Q$ ,  $\Delta C_Q$  y  $\varepsilon$  obtenidos en la simulación. Para los compuestos con un 20, 30 y 40% de Y, las discontinuidades caracterizadas por la interacción cuadrupolar van desapareciendo progresivamente, por lo que durante la simulación de los dos sitios cristalográficos deben imponerse ciertas restricciones para que los parámetros resultantes del ajuste tengan significado físico. De este modo, se decidió fijar  $\Delta\delta_{iso}$ , lo cual pareció no tener efectos significativos, así como restringir la ocupación de cada sitio según los datos obtenidos del estudio de difracción, presentado en secciones anteriores. Esta metodología asigna implícitamente el sitio con menor valor de  $\delta_{iso}$ , cuya proporción aumenta con el contenido de Y, al sitio cristalográfico RE1. Dado que las distancias RE1-O son mayores que las distancias RE2-O, esta asignación implica que un incremento en  $\delta_{iso}$  puede estar relacionado con una disminución de la distancia media RE-O. La evolución de los valores calculados de  $\delta_{iso}$  a partir de los espectros de LaY0 a LaY40 (composiciones de la región monofásica de la fase G) se representa en la Figura 16 en función del % de Y en  $(La,Y)_2Si_2O_7$ . Se observa un aumento lineal de dichos valores con el contenido en Y y, por tanto, una disminución de la distancia promedio RE-O, consistente con los resultados de difracción. El mismo tipo de evolución se observó para la fase  $\delta$  cuando se va añadiendo La progresivamente desde el compuesto LaY99. Todos los espectros pertenecientes a esta fase se simularon adecuadamente con una única resonancia, en buen acuerdo con la existencia de una única posición reticular de RE, como se dedujo del estudio por difracción. Al igual que en el caso anterior, la incorporación gradual de La a la fase  $\delta$ -(La,Y) $_2Si_2O_7$  produce un desorden local creciente en torno a los núcleos de La, lo que se refleja en el aumento de los valores de  $C_Q$ ,  $\Delta C_Q$  y  $\varepsilon$ . Además, también se observa un aumento gradual de los valores de  $\delta_{iso}$  vinculado al aumento de las distancias de enlace La-O promedio.



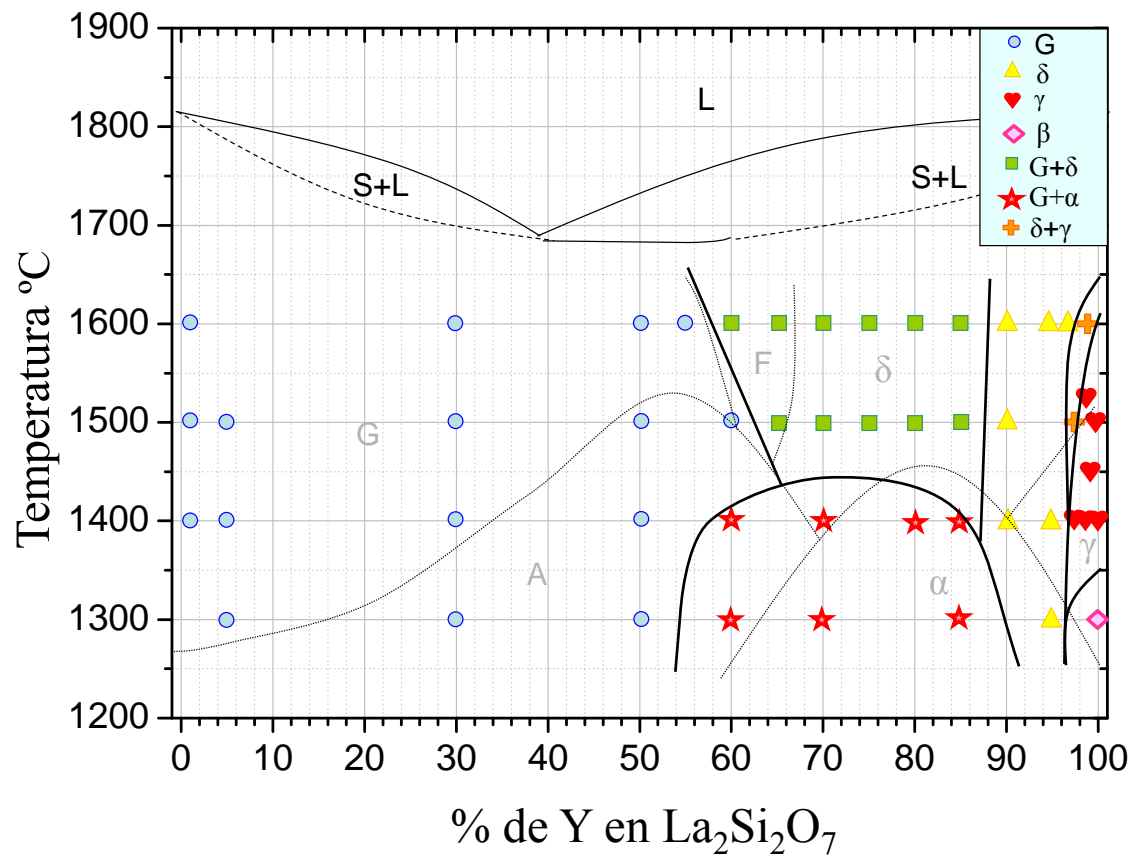
**Figura 16:** Evolución de los desplazamientos químicos isotrópicos de  $^{139}\text{La}$  en función del contenido en Y en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Las desviaciones estándar corresponden a las calculadas para las FWHM derivadas de la estimación realizada por el método de Monte Carlo.

Respecto a los espectros de los compuesto con 70% y 80% de Y, pertenecientes a la zona de dominio bifásico (G+ $\delta$ ), y de acuerdo con el estudio estructural a largo alcance mediante difracción, ambos espectros deberían ajustarse a tres resonancias: dos debidas al La en los dos sitios cristalográficos presentes en la estructura G- $(\text{La,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , más una resonancia adicional proveniente del La en el único sitio cristalográfico de la estructura  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Además, los valores de los parámetros de NMR deberían mantenerse constantes en ambos espectros, como se observó para los parámetros obtenidos del ajuste de los diagramas de difracción. Sin embargo, la simulación de los espectros bajo estas condiciones no fue adecuada en ninguno de los dos casos, lo que indica que los parámetros estructurales no permanecen invariables a corto alcance en la región bifásica.

## 4.2.- Diagrama de fases a alta temperatura del sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Como se comentó en la introducción de este capítulo, el diagrama de fases del sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , publicado por Toropov y Mandal<sup>31</sup> (Figura 1), define las regiones “sólido + líquido” (S+L) a temperaturas superiores a 1670 °C, pero la información sobre la región sólida es muy escasa. Gracias al conjunto de resultados presentados en este capítulo y obtenidos del análisis de los datos de XRD, SPD y NMR de  $^{89}\text{Y}$  y  $^{139}\text{La}$ , es posible describir en detalle la región sólida del diagrama, que se ha representado con símbolos y líneas continuas en la Figura 17 junto con los límites de las regiones S+L tomadas de Toropov y Mandal.<sup>31</sup> La región sólida del diagrama de fases está dominada por un campo de simetría monoclinica que consiste en una región de solubilidad sólida de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que abarca composiciones ligeramente superiores al 50% de Y y que se extiende en todo el rango de temperaturas analizado, desde 1300 °C hasta la línea que separa esta región con la región S+L. A mayores contenidos en Y, el diagrama se presenta más complejo, mostrando dos regiones bifásicas ( $\text{G} + \alpha$  a baja temperatura y  $\text{G} + \delta$  a alta temperatura). Por último, en la región rica en Y se observan dos regiones de solubilidad sólida de  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\gamma\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que aparecen a medida que aumenta el contenido en Y.

A su vez se han representado con líneas discontinuas en el diagrama de fases de la Figura 17, los campos de estabilidad esperados del “criterio del radio”. Dicho criterio establece que las regiones de estabilidad de fases en una solución sólida de disilicatos de tierras raras están gobernadas por el radio iónico promedio de las REs presentes en cada composición y, por tanto, se pueden predecir a partir del diagrama de Felsche.<sup>27</sup> Cuando se comparan las regiones dictadas por este criterio con las obtenidas de manera experimental en este trabajo, se observa una discrepancia evidente que permite concluir que las directrices basadas en el criterio del radio no son suficientes para describir adecuadamente la situación de equilibrio para el sistema de estudio. Una explicación plausible podría residir en el hecho de que el criterio del radio fuera



**Figura 17:** Detalle del diagrama de fases para el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  donde se muestra el polimorfismo estudiado en la región sólida. Las líneas sólidas de dicha región corresponden a las fronteras de fases encontradas en el presente trabajo, mientras que las líneas discontinuas (con letras grises) indican las fronteras predichas por el “criterio del radio” comentado en el texto. Las regiones con presencia de fase líquida se tomaron del diagrama de fases publicado por Toropov y Mandal.<sup>31</sup>

establecido para sistemas binarios de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en donde ambos miembros finales presentan, al menos, un polimorfo en común. Esta no es la situación en el presente sistema. Por tanto, se puede concluir que se ha descrito aquí una excepción específica al modelo general.

En términos termodinámicos, es posible expresar la estabilidad del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a través de la energía libre de Hemholtz,  $A$ , la cual viene definida por la ecuación  $A = U - T S_{\text{mix}}$ , donde  $U$  representa la energía interna del sistema, la cual incluye el término energía de tensión, mientras que  $T$  es la temperatura y  $S_{\text{mix}}$  hace referencia a la entropía de mezcla. Existen, por tanto, dos términos diferentes en la ecuación, que poseen efectos contrapuestos sobre  $A$ . La introducción de Y en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y viceversa conduce a un aumento en el término entrópico de la ecuación de manera que la energía libre del sistema disminuye en las regiones cercanas a los miembros finales y se favorece la disolución sólida. Sin embargo, a partir de una cierta concentración de Y, la diferencia existente entre los radios iónicos de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  introduce importantes cambios estructurales tanto a largo como a corto alcance, dando lugar a un aumento de energía que se denomina energía de tensión y que conduce a un incremento en la energía total del sistema. En vista del diagrama de fases obtenido para el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Figura 17), se puede concluir que la entropía de mezcla domina las composiciones extremas, favoreciendo las soluciones sólidas, mientras que el término energía interna,  $U$ , domina en el rango composicional intermedio (desde LaY60 a LaY85). De esta manera, el sistema prefiere adoptar una situación en la cual se produzca la segregación de dos fases (por ejemplo, G y  $\delta$  para la isoterma a 1600 °C) de tal manera que cada fase mantenga el mismo porcentaje de cada tierra rara a lo largo del intervalo de segregación, como se demostró en las secciones anteriores de este capítulo. De esta forma, la energía de tensión se minimiza en cada fase individual. Finalmente, el hecho de que la región bifásica se encuentre desplazada hacia la zona rica en Y podría explicarse teniendo en cuenta que resulta más fácil en cualquier estructura cristalina acomodar un dopante pequeño que uno grande. Así, teniendo en cuenta que el radio iónico del  $\text{La}^{3+}$  es mayor que el del  $\text{Y}^{3+}$

para cualquier número de coordinación, resulta fácil comprender que el dopado de  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con Y es más fácil que el de  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con La, y por tanto, que la región de estabilidad de G es más amplia que la de  $\delta$ .

## 5.- CONCLUSIONES

El estudio estructural llevado a cabo sobre el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  permite alcanzar las siguientes conclusiones:

- 1) El diagrama de fases del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se caracteriza por una amplia región de solubilidad sólida de  $\text{G-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  que se extiende desde  $\text{LaY0}$  hasta más allá de la composición  $\text{LaY50}$  a cualquier temperatura de las analizadas en este estudio. Las composiciones más ricas en Y muestran dominios bifásicos de  $\text{G}+\alpha$  a  $T < 1450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{G}+\delta$  a  $T > 1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Por último, el extremo rico en Y es más complejo, mostrando dos regiones de solubilidad sólida de  $\delta\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\gamma\text{-(La,Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que aparecen a medida que aumenta el contenido en Y.
- 2) El análisis de los espectros de NMR de  $^{139}\text{La}$  y de  $^{89}\text{Y}$  confirmaron el número de sitios cristalográficos presente en cada polimorfo estable en la isoterma a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , así como las regiones de solubilidad sólida. La combinación de ambas técnicas ofrece un camino único para cuantificar de manera muy precisa la extensión de la solubilidad sólida en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .
- 3) El mecanismo de sustitución de La por Y en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no es homogéneo, pues existe una ocupación preferencial del Y por el sitio RE2. Este resultado será de utilidad cuando se emplee este material ( $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) como matriz de lantánidos activos en la fabricación de fósforos, donde el entorno del catión activo condiciona las propiedades luminiscentes.
- 4) Dadas las aplicaciones mencionadas en la introducción de este capítulo en cuanto al uso de la familia de compuestos  $(\text{RE,RE}')_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como ETBCs así como en el proceso de sinterización de cerámicas estructurales basadas en Si, el presente estudio pone de

manifiesto la importancia en la selección adecuada de la composición del disilicato a fin de no inducir transiciones de fases indeseables en el material a la temperatura de trabajo.



## REFERENCIAS

- [1] Ueno S., Jayaseelan D. D., Ohji T. Development of oxide-based EBC for silicon nitride. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 2004, 362–373.
- [2] Suetsuna T., Ohji, T. Oxidation of silicon nitride in wet air and effect of lutetium disilicate coating. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 1139–1144.
- [3] Maier N., Nickel K. G. Rixecker G. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates  $(\text{Y,Yb,Lu})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in the presence of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  impurities. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, 27, 2705–2713.
- [4] Cinibulk M. K., Thomas G. Oxidation behavior of rare-earth disilicate–silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2044–2049.
- [5] Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics. *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, 1937– 1942.
- [6] Hong Z. L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T., Mitomo, M. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 527–534.
- [7] Nikl M., Begnamini A. M., Jary V., Niznansky D., Mihokova E.  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence center in  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host. *Phys. Status Solidi RRL*, 9, 2009, 293–295.
- [8] Meiss D., Wischert W., Kemmler-Sack S.  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in disilicates  $(\text{Y,Tb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Phys. Status Solidi A*, 134, 1992, 539–546.
- [9] Zhang Z., Wang Y., Zhang F., Cao H. J. Electronic structures and  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence behaviors in  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Alloys Comp.*, 509, 2011, 5023–5027.
- [10] Chen, J., Wei, P., Huang, Y. Formation and properties of La-Y-Si-O-N oxynitride glasses. *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 1997, 1486– 1488
- [11] Díaz M., Pecharromán C., del Monte F., Sanz J., Iglesias J. E., Moya J. S., Yamagata C., Mello-Castanho S. Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix. *Chem. Mater.*, 17, 2005, 1774–1782.
- [12] Feng H., Ding D., Li H., Lu S., Pan S., Chen X., Ren, G. Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal. *J. Alloys Compd.*, 489, 2010, 645–649.
- [13] Sokolnicki J. Enhanced luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  due to efficient energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  in a nanocrystalline  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host lattice. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 2010, 275301.
- [14] Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer, Heidelberg, 1994.

- [15] Becerro, A.I., Escudero, A. XRD and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectroscopy across the  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-}\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  solid solution *J. Solid State Chem.*, 178, 2005, 1-7.
- [16] Becerro A. I., Escudero A. Polymorphism in the  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$  system at high temperatures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2006, 2293–2299.
- [17] Ohashi H., Alba M.D. Becerro A. I., Chain P., Escudero A. Structural study of the  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system. *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 2007, 169-172.
- [18] Escudero A., Becerro A. I. Stability of the low temperature polymorphs ( $\gamma$  and  $\alpha$ ) of Lu-doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 2007, 1348-1353.
- [19] Escudero A., Alba M. D., Becerro A. I. Polymorphism in the  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.*, 180, 2007, 1436-1445.
- [20] Becerro A. I., Escudero A. Phase transitions in Lu-doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  at high temperatures. *Chem. Mater.*, 17, 2005, 112-117.
- [21] Becerro A. I., Escudero A. XRD and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectroscopy across the  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-}\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  solid solution. *J. Solid State Chem.*, 178, 2005, 1-7.
- [22] A. Escudero. Tesis Doctoral dirigida por A. I Becerro. Universidad de Sevilla, 2007.
- [23] Maier N., Rixecker, G., Nickel, K. G. J. Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions. *J. Solid State Chem.*, 179, 2006, 1630–1635.
- [24] Fernández-Carrión, A. J, Alba, M. D., Escudero, A, Becerro, A. I. Solid solubility of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.*, 2011, 184, 1882–1889.
- [25] Maier N., Rixecker G., Nickel K. G., Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 1630–1635.
- [26] Pomeroy, M. J., Nestor, E., Ramesh, R., Hampshire, S. Properties and Crystallization of Rare-Earth Si–Al–O–N Glasses Containing Mixed Trivalent Modifiers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 875–881.
- [27] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [28] Monteverde F., Celotti G. Structural data from X-ray powder diffraction of a new phase formed in the  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system after oxidation in air. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1999, 2021–2026.
- [29] Becerro A. I. Escudero A., Florian P., Massiot D. Revisiting  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  polymorphic structures by  $^{89}\text{Y}$  MAS-NMR spectroscopy. *J. Solid State Chem.*, 177, 2004, 2783–2789.

- [30] Dolan M.D., Harlan B., White J. S., Hall M.; Misture S.Y., Bancheri S.C., Bewlay B. Structures and anisotropic thermal expansion of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  polymorphs of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Powder Diffr.*, 23, 2008, 20-25.
- [31] Toropov, N. A., Mandal, G. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1964, 156, 1127.
- [32] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767.
- [33] Le Bail A., Duroy H. Fourquet J. L. (1988). Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 23, 1988, 447-452.
- [34] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. JANA2006 Software, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic: Praha. 2006. <http://www.xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
- [35] International tables for crystallography volume C: Mathematical, physical and chemical tables.
- [36] Ito J., Johnson, H. Synthesis and study of yttrialite. *Am. Mineral.*, 53, 1968, 1940–1952.
- [37] Becerro, A. I., Escudero, A. Polymorphism in the  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$  system at high temperatures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2006, 2293–2299.
- [38] Christensen, A. M. Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis. *Z. Kristallogr.*, 209, 1994, 7-13.
- [39] Christensen N. A., Hazell R. G., Hewat A. W. Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites. *Acta Chem. Scand.* 51, 1997, 37–43.
- [40] Dias H. W., Glasser F. P., Gunwardane R. P., Howie R. A. The crystal structure of delta-yttrium pyrosilicate, delta- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Kristallogr.* 191, 1990, 117–123.
- [41] Le Caër G., Bureau B., Massiot D. J. An extension of the Czjzek model for the distributions of electric field gradients in disordered solids and an application to NMR spectra of  $^{71}\text{Ga}$  in chalcogenide glasses. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22, 2010, 065402.
- [42] Pham T. N. Griffin J. M., Masiero S., Lena S., G. Gottarelli P., Hodgkinson C., Fillip, Brown S. P. Quantifying hydrogen-bonding strength: the measurement of  $^2\text{hJ}_{\text{NN}}$  couplings in self-assembled guanosines by solid-state  $^{15}\text{N}$  spin-echo MAS NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2007, 3416–3423.



## **CAPÍTULO III.3**

# **ESTRUCTURA CRISTALINA Y FOTOLUMINISCENCIA EN EL SISTEMA $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**

---

## 1.-ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

El análisis estructural llevado a cabo en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , descrito en el capítulo anterior, ha puesto de manifiesto que el “criterio del radio” no se cumple en el caso de dicho sistema binario sugiriendo, pues, que el radio iónico de las tierras raras no es el único factor que determina las fases estables en el sistema. Cabría preguntarse, sin embargo, si el hecho de que el Y no es un elemento lantánido propiamente dicho (con una capa  $n=4$  carente de electrones en orbitales  $d$  y  $f$  a diferencia de los lantánidos) podría ser la causa de la violación de dicho criterio. Con objeto de eliminar este factor se propuso estudiar en el presente capítulo el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , cuyos dos miembros finales son silicatos de elementos lantánidos. La elección de este sistema responde, además, a la similitud de los tamaños iónicos del  $\text{Ho}^{3+}$  y el  $\text{Y}^{3+}$  (1.015 Å y 1.019 Å en coordinación VIII, respectivamente)<sup>1</sup> y al idéntico polimorfismo del  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y el  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con la temperatura. Así, el estudio del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no sólo permitirá comprobar la regla del radio en un sistema binario de lantánidos sino que también permitirá el análisis comparativo con el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , cuya única diferencia con  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es la configuración electrónica de los iones  $\text{Y}^{3+}$  y el  $\text{Ho}^{3+}$ .

Un valor añadido de este sistema se relaciona con sus propiedades luminiscentes. Los disilicatos de tierra rara son matrices capaces de alojar iones lantánidos activos desde el punto de vista luminiscente. Este hecho, junto a su elevada estabilidad química y térmica, los convierten en materiales potencialmente útiles para aplicaciones optoelectrónicas, como ya se comentó en la introducción de esta memoria. Las matrices de fósforos deben ser ópticamente inactivas y por ello son de particular interés los disilicatos de Y, La, Gd y Lu. La especial configuración electrónica de estos cationes, con la capa  $4f$  vacía en el caso de  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$ , semillena en el caso del  $\text{Gd}^{3+}$  y completamente llena en el  $\text{Lu}^{3+}$ , los hace ópticamente inertes en las regiones visible y UV cercano del espectro electromagnético. De hecho, existen numerosos estudios en la bibliografía que demuestran la eficiencia de los fósforos basados en

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>2,3,4,5,6,7,8,9,10,11</sup> y, son menos los estudios que emplean como matrices  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>12,13,14</sup> y  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>15,16,17</sup> El uso de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como matriz es mucho más escaso, habiéndose publicado sólo dos estudios con anterioridad al desarrollo de la presente Tesis Doctoral que se basan en el polimorfo de alta temperatura del  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  y con  $\text{Tm}^{3+}$ .<sup>18,19</sup> El empleo de  $\text{Ho}^{3+}$  es mucho más escaso en la bibliografía sobre fósforos y, para nuestro conocimiento, no se ha empleado nunca como catión activo en fósforos basados en disilicatos de tierra rara. El ión  $\text{Ho}^{3+}$  exhibe interesantes propiedades ópticas, ya que muestra transiciones electrónicas en diferentes regiones espectrales: infrarroja, visible y ultravioleta, lo que permite su empleo tanto en procesos de down-conversion como de up-conversion.<sup>20</sup>

En base a los antecedentes expuestos, se estableció como objetivo del presente capítulo el análisis estructural del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a 1600 °C (se ha elegido sólo esta isoterma con objeto de simplificar el estudio) así como el estudio de las propiedades luminiscentes de los fósforos basados en el polimorfo de alta temperatura G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopado con  $\text{Ho}^{3+}$ .

## 2.-HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

Si el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  cumpliera el criterio del radio se esperaría que la isoterma de 1600 °C presentara una región monofásica G-(La,Ho)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para contenidos en Ho desde 0 a 55%. Cuando el contenido de Ho alcanza el 55% el criterio del radio predeciría la transformación a una fase F-(La,Ho)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, que sería estable hasta un 67% de Ho, y desde esta composición hasta el miembro final  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  la fase estable sería  $\delta\text{-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . A estas regiones monofásicas habría que añadirles las correspondientes bifásicas intermedias.

Como se indicó en la introducción de este capítulo, la elección de este sistema se hizo, además, en base a la similitud de los tamaños iónicos del  $\text{Ho}^{3+}$  y el  $\text{Y}^{3+}$  y al idéntico polimorfismo de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por lo tanto, una vez más, si el radio iónico fuera el único factor que determina la estabilidad de las fases en los sistemas binarios de

tierras raras, el comportamiento del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  debería ser el mismo que el del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Concretamente, en la isoterma de 1600 °C, se esperaría una solución sólida de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en el intervalo composicional 0 – 59% de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , una región bifásica de  $\text{G} + \delta$  entre 59% y 86% de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y una monofásica de  $\delta$  entre esta última composición y el miembro final de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Asimismo, el estudio del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  demostró que la sustitución isomórfica de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no es homogénea, sino que el  $\text{Y}^{3+}$  presenta ocupación preferente de uno de los dos sitios de RE de la celda unidad. Este hecho se justificó en base al menor tamaño del  $\text{Y}^{3+}$  comparado con el  $\text{La}^{3+}$ . Dada la similitud de los radios iónicos de  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ , se espera, que el  $\text{Ho}^{3+}$  presente un comportamiento similar al del  $\text{Y}^{3+}$  cuando se añade a  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Por último, los antecedentes expuestos en la sección anterior ponen de manifiesto un desarrollo escaso de materiales luminiscentes basados en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se parte de la hipótesis según la cual el disilicato de La debe ser una matriz igual de válida que el  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  para el desarrollo de materiales luminiscentes, ya que presenta una elevada estabilidad química y térmica, inherente a la familia de compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Además, el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  presenta dos ventajas frente a  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . En primer lugar, el lantano es un precursor mucho más económico que el gadolinio o el lutecio. En segundo lugar, el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  presenta sólo dos polimorfos frente a los cinco del  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  para el mismo intervalo de temperatura. Este hecho hace que cada uno de los dos polimorfos del  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sea estable durante un mayor intervalo de temperatura, evitando así transiciones de fases indeseables durante el funcionamiento del fósforo.

Con objeto de confirmar estas hipótesis, se ha seguido la siguiente metodología:

- 1) Síntesis de un conjunto amplio de miembros del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y calcinación a 1600 °C. Se eligió sólo la isoterma más alta de



las estudiadas en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con objeto de simplificar el estudio.

- 2) Determinación de los polimorfos y composiciones de transición en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinado a 1600 °C mediante difracción de rayos X.
- 3) Análisis de la estructura cristalina de las fases encontradas a lo largo de dicho sistema, con especial hincapié en la determinación del mecanismo de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ho}^{3+}$  entre los sitios de RE de la celda unidad correspondiente. El hecho de que estos dos iones presentan factores de dispersión de rayos X muy similares debido a su similar corteza electrónica, hizo necesario el empleo de la difracción anómala de radiación sincrotrón para distinguir ambos elementos. El lector puede encontrar los fundamentos de esta técnica en el capítulo de Materiales y Métodos de esta Tesis Doctoral (pág. 17). Se empleó asimismo la difracción de neutrones con objeto de obtener una descripción estructural más precisa sobre las posiciones atómicas de los elementos ligeros (átomos de oxígeno) así como de los parámetros de desplazamiento atómico.
- 4) Estudio de las propiedades luminiscentes de los fósforos  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xHo}^{3+}$  mediante el registro de sus espectros de excitación y emisión, así como de las curvas de decaimiento de las emisiones para establecer la concentración óptima de dopado.

### 3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- Síntesis

Se sintetizaron mediante el método sol-gel, detallado en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 13) de la presente Tesis Doctoral, un elevado número de xerogeles

pertenecientes al sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , los cuales se calcinaron posteriormente a 1600 °C durante 80 h para garantizar la cristalinidad de las muestras. Las composiciones sintetizadas contenían 0%, 0.5%, 1.0%, 2.5%, 5%, 10.0%, 30%, 50%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% y 100% de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se empleará a lo largo del presente capítulo una nomenclatura de tipo  $\text{LaHo}_x$  donde  $x$  representa el % molar de  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Así, por ejemplo, la composición  $\text{La}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  se denotará como  $\text{LaHo50}$ . Alternativamente, en los apartados dedicados a analizar las propiedades luminiscentes de los fósforos sintetizados se decidió cambiar la anterior nomenclatura por la forma  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Ho}^{3+}$  donde  $x$  representa el % de dopado con  $\text{Ho}^{3+}$ , por coherencia con la bibliografía científica.

### 3.2.- Técnicas de caracterización

La identificación de los distintos polimorfos formados así como la determinación de las temperaturas de transición entre ellos y el estudio de los parámetros de celda unidad se realizó mediante *difracción de rayos X de laboratorio (XRD)* en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro. Los detalles concretos sobre la medida se pueden encontrar en el capítulo “Materiales y Métodos” (pág. 15) de la presente Tesis Doctoral. Para el cálculo de los parámetros de celda unidad se analizaron los diagramas de difracción mediante el método Le Bail con el software JANA2006,<sup>21</sup> refinando los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala y los parámetros de celda unidad.

Los datos de XRD se analizaron también mediante el método de Rietveld de manera combinada con datos de *difracción de neutrones (ND)* obtenidos en la línea D2B del Instituto Laue Langevin, según se describe en el capítulo Materiales y Métodos de esta Tesis. Los parámetros refinados fueron los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala, los parámetros de celda unidad, las posiciones atómicas y los parámetros de desplazamiento atómicos.

El estudio estructural detallado sobre la distribución de La y Ho entre los distintos sitios cristalográficos de RE de la celda unidad  $\text{G}-(\text{La,Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se llevó a cabo

mediante el análisis de diagramas de *difracción anómala de radiación sincrotrón de alta resolución (ASD)* registrados en la línea ID31 del sincrotrón ESRF de Grenoble (Francia), según se detalla en el capítulo de Materiales y Métodos de esta memoria (pág. 17). Las muestras analizadas contenían un 5%, 10%, 30%, 50% y 70% de Ho. Los tres diagramas registrados para cada composición se analizaron de manera simultánea mediante el método Rietveld con el software JANA2006.<sup>21</sup> Los parámetros refinados fueron: los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala, los parámetros de celda unidad, los parámetros de desplazamiento atómico isotrópico, las posiciones atómicas y la ocupación de cada sitio cristalográfico de RE por  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ .

Con objeto de conocer las características de la emisión de los nuevos fósforos sintetizados se procedió al registro de los *espectros de excitación y emisión* de determinados miembros intermedios del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , empleándose un fluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog3, descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral (pág. 23). La dinámica de la luminiscencia se investigó mediante excitación a 532 nm, correspondiente al segundo armónico de un láser pulsado Nd:YAG, como se describe en la sección “Materiales y Métodos” de esta Tesis (pág. 23).

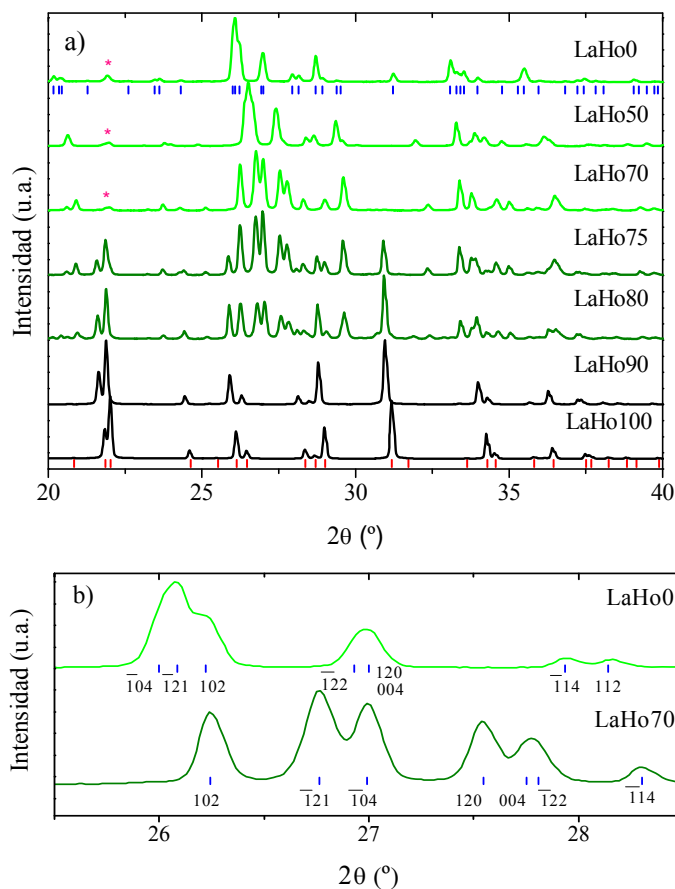
## 4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1.- Fases cristalinas en el sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

En las siguientes secciones se describen, en primer lugar, las distintas fases encontradas a lo largo del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tras calcinación a 1600 °C, así como las composiciones de transición entre las mismas. En segundo lugar, se describe en detalle la estructura cristalina de cada una de las fases halladas, haciendo particular hincapié en la determinación de la distribución de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  entre los dos sitios cristalográficos de RE de la celda unidad de  $\text{G-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

#### 4.1.1.-Fases encontradas a lo largo del sistema $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tras calcinación a 1600 °C

La Figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X de los compuestos más representativos del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinados a 1600 °C. Las reflexiones que aparecen en el diagrama de XRD del miembro puro LaHo0 coinciden con el patrón estándar de  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (01-082-0729),<sup>22</sup> como era de esperar.



**Figura 1:** a) Diagramas de XRD correspondientes a las composiciones más representativas del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinado a 1600 °C. El asterisco hace referencia a la reflexión (101) de la fase cristobalita,  $\text{SiO}_2$ , la cual fue detectada como fase secundaria (< 5% en peso). La posición de las reflexiones correspondientes a la estructura reportada para  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 01-082-0729) y  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 04-007-4854) se indican mediante marcas verticales azules y rojas, respectivamente. b) Detalle de la escisión de los picos de difracción.

El aumento progresivo de  $\text{Ho}^{3+}$  en el sistema hasta LaHo50 conduce a un desplazamiento gradual de las reflexiones hacia valores mayores de  $2\theta$  (espaciados atómicos más pequeños) como consecuencia del menor radio iónico del  $\text{Ho}^{3+}$  comparado con el del  $\text{La}^{3+}$  (1.015 y 1.160 Å, respectivamente, en coordinación VIII).<sup>1</sup> Cuando el contenido de Ho se aumenta desde un 50% hasta un 70% se obtienen diagramas de XRD con reflexiones adicionales aparentes, pero compatibles con la fase  $\text{G-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La observación de dichas reflexiones se debe, simplemente, a una variación desigual de los parámetros de celda unidad que conduce a la resolución de reflexiones que, a menores contenidos en Ho, se presentaban agrupadas en una sola envolvente (ver Figura 1b). El diagrama de XRD del compuesto LaHo75 muestra, además de las reflexiones características de  $\text{G-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , algunas reflexiones nuevas que se ajustan a las del patrón PDF 04-007-4854,<sup>23</sup> correspondiente a  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , aunque su posición se encuentra ligeramente desplazada frente al patrón debido, posiblemente, a la presencia de iones  $\text{La}^{3+}$  en la estructura  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Por tanto, el límite composicional entre la región monofásica G y la bifásica (G +  $\delta$ ) se encuentra entre LaHo70 y LaHo75. La presencia simultánea de reflexiones correspondientes a las fases G- y  $\delta\text{-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se observa para todos los compuestos del intervalo composicional LaHo75 - LaHo85 analizados, si bien la relación  $\delta/\text{G}$  aumenta paulatinamente con el contenido en Ho. Finalmente, el diagrama de XRD del compuesto LaHo90 muestra, exclusivamente, reflexiones correspondientes a la fase  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , observándose también en este caso una ligera variación en la posición de las mismas, debida a la presencia de  $\text{La}^{3+}$  en la estructura  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Así, el límite composicional entre las regiones (G +  $\delta$ ) y  $\delta$  se encuentra entre las composiciones LaHo85-LaHo90.

Las fases encontradas a lo largo del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no son, por lo tanto, las indicadas por el criterio del radio (ver hipótesis). No obstante, las fases halladas sí coinciden con las presentadas por el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , si bien se observa una diferencia significativa en cuanto a la extensión de la región monofásica G. Dicha

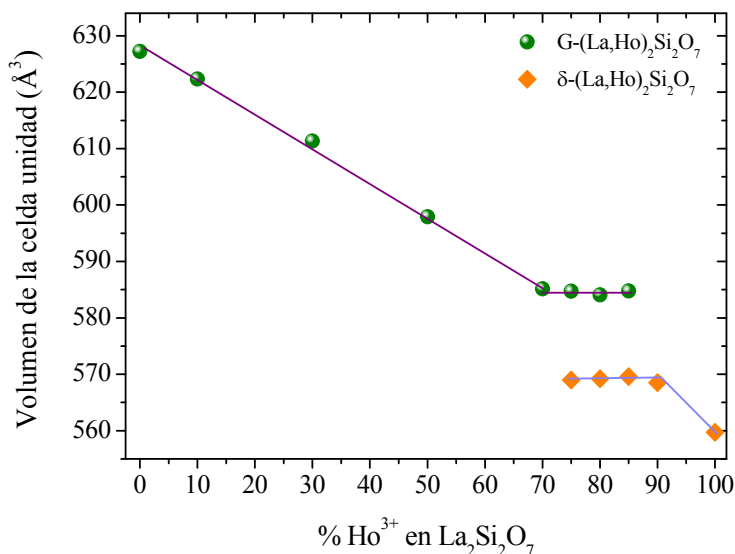
región se extiende hasta el 70-75% de Ho, mientras en el caso del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sólo lo hacía hasta el 59% de Y. Así pues la estructura G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es capaz de admitir más cantidad de Ho que de Y. La extensión de la región de estabilidad de la fase  $\delta$  sí es equivalente en ambos sistemas. Estos resultados ponen de manifiesto, una vez más, que las fases estables en un sistema binario de disilicatos de tierras raras no pueden predecirse a partir del diagrama de Felsche y el radio iónico promedio de los iones de tierras raras del compuesto binario. Es muy probable que la tensión originada en la estructura del disilicato por la coexistencia de iones de distinto tamaño sea la responsable de transformaciones de fase, no predichas por el criterio del radio, que tienen lugar para minimizar la energía total del sistema. Además, en vista de los distintos intervalos de estabilidad de fases encontrados en los sistemas  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , no se puede descartar una ligera influencia de la configuración electrónica de los iones sobre dichos intervalos de estabilidad.

Con objeto de obtener los parámetros de celda unidad, los diagramas de XRD de cada una de las composiciones sintetizadas se analizaron mediante el método Le Bail. De acuerdo con la evolución estructural descrita anteriormente, los diagramas de las composiciones LaHo0-LaHo70 se analizaron incluyendo, exclusivamente, la fase G-(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , mientras que para las composiciones en el intervalo LaHo75-LaHo85 se incluyeron las fases G-(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\delta$ -(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por último, el diagrama de XRD de LaHo90 se ajustó correctamente teniendo en cuenta sólo la fase  $\delta$ -(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los parámetros iniciales para cada refinamiento se tomaron de los descritos en la bibliografía para G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>22</sup> y  $\delta$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>23</sup> Los valores de los parámetros de celda unidad obtenidos para cada composición se resumen en la Tabla 1 y ponen de manifiesto que, mientras que los parámetros de celda unidad *b* y *c* de la fase G decrecen considerablemente en el intervalo composicional 0-70% de Ho, el parámetro de red *a* experimenta una variación mucho menos acusada. Este resultado explica de acuerdo con las observaciones realizadas anteriormente a cerca del desdoblamiento progresivo de las reflexiones en dicho intervalo.

**Tabla 1:** Parámetros de celda unidad de las fases G- y  $\delta\text{-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  para distintos contenidos de Ho. G.E.S.: fase G:  $P2_1/c$ ; fase  $\delta$ :  $Pnam$ .

% de $\text{Ho}^{3+}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>Fase G</b>					
<b>10</b>	5.41202(5)	8.76170(8)	14.2216(1)	112.6512(6)	622.35(1)
<b>30</b>	5.40397(5)	8.69484(7)	14.0823(2)	112.489(1)	611.365(8)
<b>50</b>	5.38338(7)	8.6081(1)	13.9307(2)	112.147(1)	597.93(2)
<b>70</b>	5.36262(8)	8.4933(1)	13.7865(2)	111.269(1)	585.16(2)
<b>75</b>	5.3626(1)	8.4916(2)	13.7825(3)	111.275(2)	584.75(3)
<b>80</b>	5.3596(1)	8.4859(2)	13.7825(3)	111.194(2)	584.07(3)
<b>85</b>	5.357(1)	8.4767(8)	13.811(2)	111.20(1)	584.77(8)
<b>Fase <math>\delta</math></b>					
<b>75</b>	13.7609(3)	5.0274(1)	8.2244(2)		568.98(3)
<b>80</b>	13.7611(2)	5.02977(9)	8.2240(1)		569.23(4)
<b>85</b>	13.7651(6)	5.0314(2)	8.2238(3)		569.57(6)
<b>90</b>	13.7523(1)	5.0328(4)	8.21361(7)		568.48(1)
<b>100</b>	13.6754(5)	5.0226(2)	8.1594(3)		560.44(3)

La Figura 2 muestra el comportamiento del volumen de la celda unidad de cada una de las dos fases encontradas (G y  $\delta$ ) en el sistema en función del contenido en Ho. El volumen de la fase G- $(\text{La,Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sufre un descenso lineal conforme aumenta el contenido en Ho hasta LaHo70, mientras que en el intervalo composicional LaHo70-LaHo85 el volumen permanece constante. En el caso de la celda unidad de  $\delta\text{-(La,Ho)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , el volumen permanece constante en el intervalo composicional LaHo75-LaHo90, disminuyendo después hasta la composición LaHo100. El hecho de que el volumen de la celda unidad de las fases G y  $\delta$  permanezca constante en el intervalo LaHo75-LaHo90 sugiere la saturación en  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  de ambas fases, permaneciendo constante la relación La/Ho en ambos sistemas. Este hecho es posible porque la relación másica G/ $\delta$  cambia dentro de este intervalo composicional. Por otra parte, el comportamiento lineal del volumen en los intervalos LaHo0-LaHo70 y LaHo90-LaHo100 indica que  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es completamente soluble en G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y que  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es soluble en  $\delta\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en dichos intervalos, respectivamente.



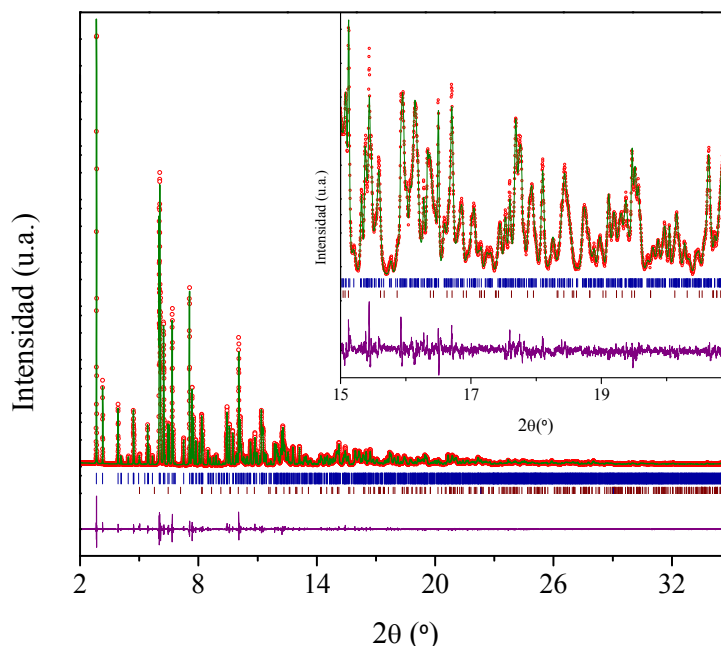
**Figura 2:** Volumen de celda unidad de G-y  $\delta$ -(La,Ho)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en función del contenido de Ho en La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El tamaño de las barras de desviación estándar es inferior al tamaño de los símbolos.

#### 4.2.- Determinación de la estructura cristalina de G-(La,Ho)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Mecanismo de sustitución de La<sup>3+</sup> por Ho<sup>3+</sup>

Como se describió en el capítulo anterior de esta memoria, la celda unidad de G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> contiene dos sitios cristalográficos diferentes de RE, ambos con coordinación VIII. La determinación precisa de la estructura cristalina de los compuestos G-(La,Ho)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> supone, pues, el establecimiento del mecanismo de sustitución La/Ho en sendos sitios cristalográficos. El hecho de que el La y el Ho presenten factores de dispersión de rayos X muy próximos,<sup>24</sup> así como factores de longitud de dispersión de neutrones muy similares (8.24 fm y 8.01 fm, respectivamente),<sup>25</sup> impide determinar dicha distribución mediante técnicas de difracción convencionales de rayos X o de neutrones. Por ello se recurrió a la técnica conocida como “*difracción anómala de radiación sincrotrón de alta resolución (ASD)*” que, como se comentó en el capítulo de “Materiales y Métodos” de esta Tesis, permite diferenciar dos elementos químicos cuyos factores de dispersión de rayos X son muy similares entre sí. Se seleccionaron los compuestos LaHo<sub>2.5</sub>, LaHo<sub>5</sub>, LaHo<sub>10</sub>, LaHo<sub>30</sub>, LaHo<sub>50</sub> y LaHo<sub>70</sub>, todos ellos pertenecientes a la región de



estabilidad del polimorfo G. Para cada compuesto se registraron tres diagramas empleando diferentes longitudes de onda, como se describió en el capítulo de “Técnicas Experimentales” (pág. 17). Los tres diagramas de difracción se analizaron simultáneamente mediante el método Rietveld tomando como parámetros estructurales iniciales los descritos por Christensen para el miembro puro  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>23</sup> A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 3 el diagrama de difracción experimental registrado usando una  $\lambda = 0.3185 \text{ \AA}$ , su ajuste y la curva diferencia obtenidos del refinamiento estructural del compuesto LaHo50. Se ha decidido mostrar el refinamiento de esta composición por ser una de las más ricas en Ho que cristaliza como fase G (que es característica del  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).



**Figura 3:** Diagrama de ASD ( $\lambda = 0.3185 \text{ \AA}$ ) experimental (círculos) y ajustado (línea sólida) correspondiente a  $\text{G-La}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo50). La curva diferencia entre ambos aparece en la parte inferior de la figura. Las reflexiones correspondientes a la fase  $\text{G-La}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  se han indicado mediante líneas verticales azules, mientras que las líneas verticales rojas hacen referencia a la fase  $\text{SiO}_2$  obtenida como fase minoritaria ( $< 5\%$  en peso).  $R_{wp} = 7.81 \%$ .  $R_p = 5.86 \%$ .  $\chi^2 = 0.87$ .

En las Tablas 2 y 3 se muestran las posiciones atómicas obtenidas tras el refinamiento, así como las principales distancias y ángulos calculados para el compuesto LaHo50.

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas refinadas para el compuesto G-La<sub>1.0</sub>Ho<sub>1.0</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaHo50) a partir de datos de ASD registrados a temperatura ambiente. Grupo espacial  $P2_1/c$ ,  $a = 5.38354(2)$  Å,  $b = 8.61038(5)$  Å,  $c = 13.92948(8)$  Å.

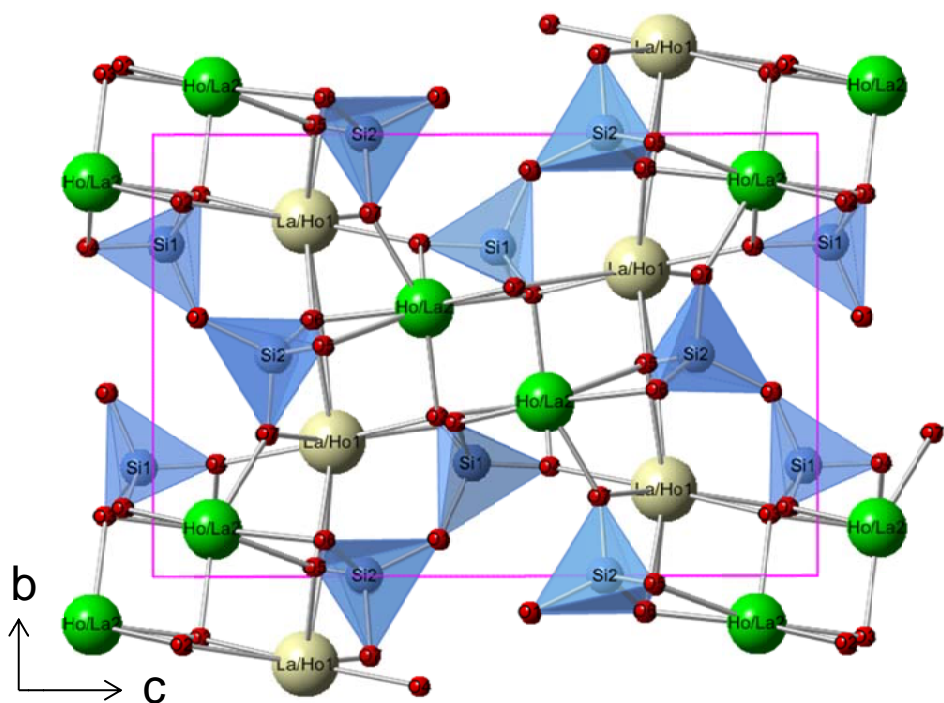
Átomo	Sitio	x	y	z	U <sub>iso</sub> (x100)	Ocupación
La1/Ho1	4e	0.51426(9)	0.80505(5)	0.77054(4)	0.83(1)	0.804(2)/0.196(2)
La2/Ho2	4e	0.82223(8)	0.60693(4)	0.59044(3)	0.63(1)	0.196(2)/0.804(2)
Si1	4e	0.7468(4)	0.2475(2)	0.0218(2)	1.07(6)	1
Si2	4e	0.9541(4)	0.5001(2)	0.1825(2)	0.85(5)	1
O1	4e	0.7935(8)	0.4169(5)	0.0711(3)	1.4(1)	1
O2	4e	0.0332(8)	0.1589(5)	0.0434(3)	1.4(1)	1
O3	4e	0.5783(8)	0.1348(5)	0.0735(3)	0.7(1)	1
O4	4e	0.5482(7)	0.2543(4)	-	0.6(1)	1
O5	4e	0.7908(8)	0.4779(5)	0.2560(3)	1.1(1)	1
O6	4e	0.2385(8)	0.4219(5)	0.2423(3)	0.9(1)	1
O7	4e	0.0304(7)	0.6837(5)	0.1699(3)	1.2(1)	1

**Tabla 3:** Principales distancias interatómicas y ángulos en la estructura G-La<sub>1.0</sub>Ho<sub>1.0</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaHo50) obtenidos a partir de datos de ASD registrados a temperatura ambiente.

Distancias (Å)	La1/Ho1-O	Distancias La2/Ho2-O (Å)	Distancias Si-O (Å)		
La1/Ho1-O2	2.827(4)	La2/Ho2-O2	2.318(5)	Si1-O1	1.592(5)
La1/Ho1-O3	2.460(5)	La2/Ho2-O2	2.740(5)	Si1-O2	1.645(5)
La1/Ho1-O4	2.366(4)	La2/Ho2-O3	2.492(3)	Si1-O3	1.666(5)
La1/Ho1-O5	2.883(5)	La2/Ho2-O3	2.425(4)	Si1-O4	1.586(4)
La1/Ho1-O5	2.445(5)	La2/Ho2-O4	2.390(4)	Si2-O5	1.630(4)
La1/Ho1-O6	2.409(5)	La2/Ho2-O5	2.468(4)	Si2-O6	1.592(6)
La1/Ho1-O6	2.729(4)	La2/Ho2-O6	2.484(5)	Si2-O7	1.590(4)
La1/Ho1-O7	2.451(4)	La2/Ho2-O7	2.190(4)	Si2-O8	1.660(5)
RE1-O (promedio)	2.57(20)	RE2-O (promedio)	2.44(16)		

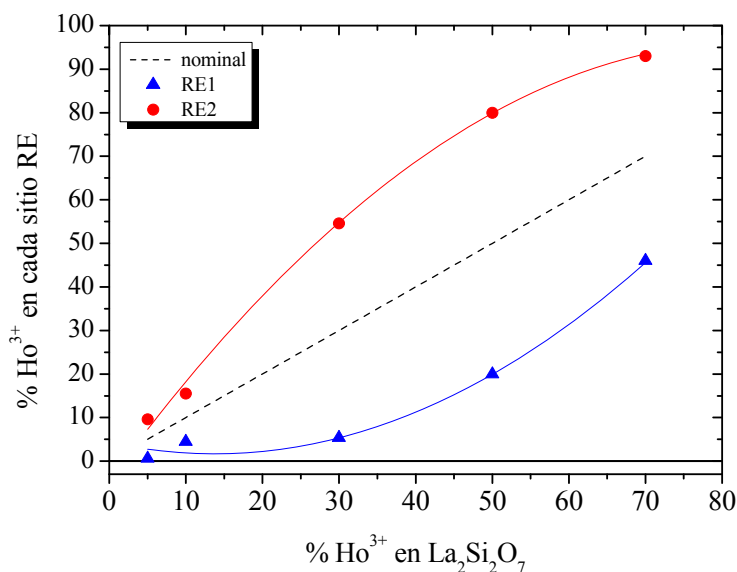
Ángulos Si-O (°)			
O4-Si1-O1	110.3	O6-Si2-O5	105.6
O4-Si1-O2	115.3	O6-Si2-O1	111.9
O4-Si1-O3	101.8	O6-Si2-O7	103.3
O1-Si1-O2	111.3	O5-Si2-O1	109.6
O1-Si1-O3	111.7	O5-Si2-O7	113.7
O2-Si1-O3	106.0	O1-Si2-O7	112.4
Si1-O1-Si2 139.0			

Los datos obtenidos del refinamiento estructural de  $\text{G-La}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  se utilizaron para representar en la Figura 5 la estructura de dicho compuesto. En ella puede observarse la presencia de unidades diédricas, correspondientes a los grupos  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  dispuestos de manera eclipsada formando columnas, a alturas alternas  $a_0/2$ . Ambos sitios de RE exhiben coordinación VIII en buen acuerdo con los datos cristalográficos reportados por Felsche<sup>26</sup> y Christensen,<sup>23</sup> si bien la distancia media RE1-O es ligeramente superior a la distancia media RE2-O (Table 3).



**Figura 4:** Estructura cristalina de  $\text{G-La}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo50) obtenida mediante ASD.

Los resultados obtenidos ponen claramente de manifiesto la preferencia del  $\text{Ho}^{3+}$  por el sitio cristalográfico RE2. Como se muestra en la Figura 6, este comportamiento se observó también para el resto de composiciones analizadas, de manera que no se observa una ocupación apreciable del sitio RE1 hasta que el sitio RE2 se encuentra casi completo.



**Figura 5:** % de  $\text{Ho}^{3+}$  en cada uno de los dos sitios cristalográficos de RE en la celda unidad  $\text{G}-(\text{La},\text{Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  vs. composición nominal de Ho.

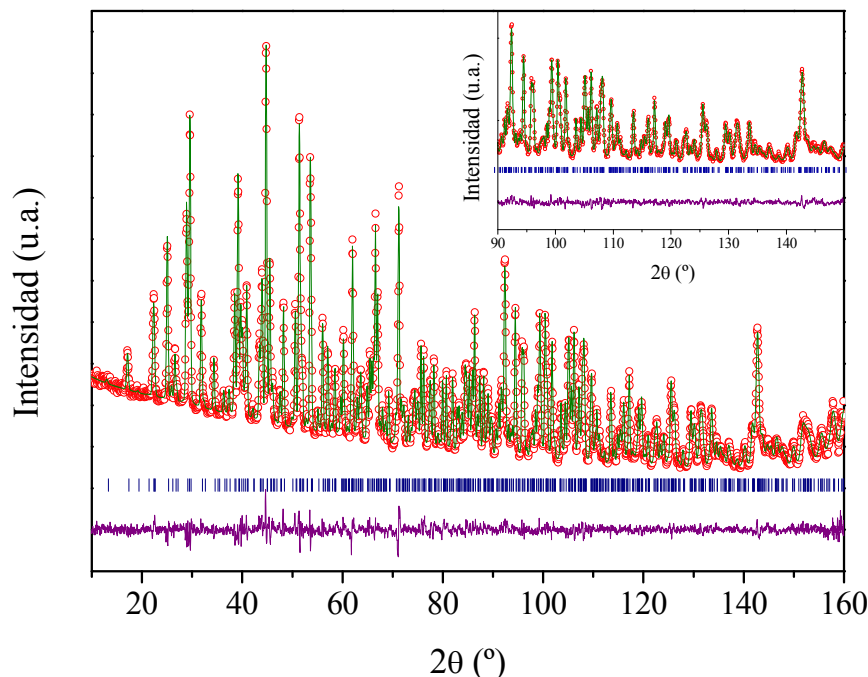
Por tanto, queda patente que el mecanismo de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ho}^{3+}$  en el polimorfo G no obedece a una distribución homogénea. La preferencia de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  por el sitio cristalográfico RE2 puede explicarse por el hecho de que en el miembro final  $\text{G}-\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  las distancias RE2-O son más cortas que las RE1-O de manera que la introducción de  $\text{Ho}^{3+}$  (cuyo radio iónico es menor que el del  $\text{La}^{3+}$ )<sup>1</sup> en el poliedro  $\text{RE}_2\text{O}_8$  produce una menor distorsión de la estructura. En este sentido cabe recordar que un comportamiento análogo se observó para el sistema  $\text{G}-(\text{La},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , lo que confirma nuestra hipótesis del efecto del radio iónico del sustituyente sobre la ocupación de uno u otro sitio.

#### 4.3.-Determinación de la estructura cristalina de $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$ .

A continuación se describe el análisis de la estructura  $\delta-(\text{La},\text{Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en la composición LaHo90, que es la que posee un mayor contenido de La con una estructura característica del  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Se han encontrado dos estudios bibliográficos sobre la estructura  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por una parte, Smolin y Shepelev<sup>27</sup> describieron la estructura de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  usando el grupo espacial de simetría  $Pna2_1$ , que considera

dos sitios cristalográficos de Gd. La segunda descripción cristalográfica de  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es la publicada por Dias et al.<sup>28</sup> para el compuesto  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en el grupo espacial *Pnam*. Esta última descripción es compatible con la presencia de un único sitio de Y en la celda unidad. Por otra parte, el análisis llevado a cabo por Becerro et al.<sup>29</sup> en el compuesto  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mediante resonancia magnética nuclear de  $^{89}\text{Y}$  indicó, de manera inequívoca, la presencia de un único sitio cristalográfico de Y en dicha estructura. Por este motivo, en el presente capítulo, se optó por realizar el refinamiento estructural del compuesto  $\delta\text{-LaHo90}$  tomando como parámetros de partida los publicados por Días et al.<sup>28</sup> En este caso no cabe ningún mecanismo de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ho}^{3+}$ , ya que esta descripción sólo contempla un sitio cristalográfico de RE en la celda unidad, como se indicó anteriormente. Por tanto, no fue necesario el uso de la técnica de difracción anómala, como en el caso anterior. En su lugar se optó por realizar un refinamiento combinado con diagramas de XRD y de difracción de neutrones (ND). La primera técnica se eligió por su sensibilidad a los elementos lantánidos mientras que la ND es muy útil para determinar elementos ligeros (oxígeno, en este caso), y permite además obtener valores muy precisos de desplazamiento atómico. Las ocupaciones relativas de La y Ho presentes en el único sitio cristalográfico RE se fijaron durante el refinamiento según la correspondiente composición nominal. La Figura 6 muestra el diagrama de ND experimental y calculado de la muestra.

Las Tablas 4 y 5 muestran las posiciones atómicas refinadas, así como las principales distancias interatómicas presentes en dicha estructura, que se ha representado en la Figura 7. En ella se han dibujado las elipsoides térmicas (parámetros de desplazamiento atómico) correspondientes a los sitios de RE que, como se observa, no muestran anisotropía acusada lo que confirma la elección del grupo espacial *Pnam*. Si se hubieran obtenido elipsoides grandes con el eje mayor dirigido a lo largo del eje cristalográfico *z* se habría considerado entonces el G.E.S *Pna2<sub>1</sub>*. La estructura consiste en grupos de unidades diédricas  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  cuyo ángulo Si-O-Si es de  $157.2^\circ$ , estando el único sitio de tierra rara coordinado por 7 átomos de oxígeno.



**Figura 6:** Diagrama de difracción de neutrones experimental ( $\lambda=1.594$  Å) (círculos rojos) y calculado (línea sólida verde) y curva diferencia (línea morada) del compuesto  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo90). Las marcas azules corresponden a las reflexiones esperadas para la estructura  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .  $R_{wp} = 3.05\%$ ,  $R_p = 2.39\%$ ,  $\chi^2 = 1.64$ .

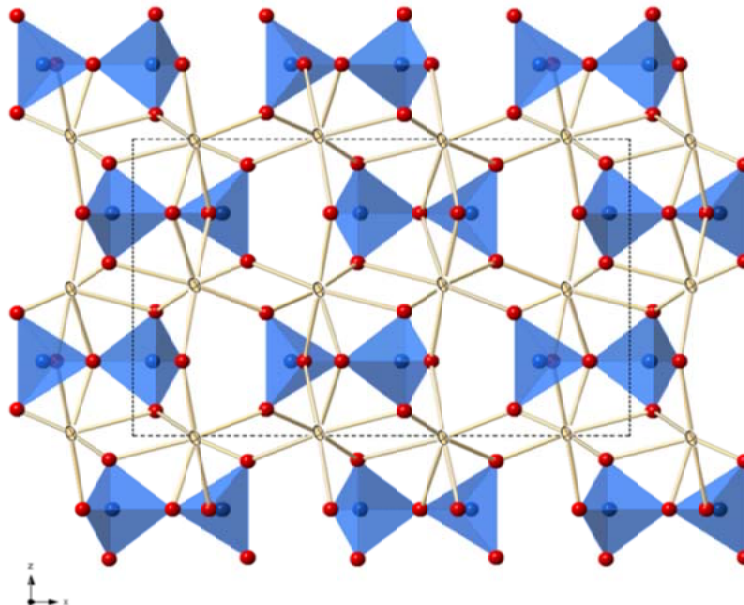
**Tabla 4:** Coordenadas atómicas correspondientes a la estructura del compuesto  $\delta\text{-La}_{0.8}\text{Ho}_{1.2}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo90) obtenidas a partir del análisis combinado de diagramas de difracción de rayos X y de neutrones. G.E.S.  $Pnam$ ,  $a = 13.7482(4)$  Å,  $b = 5.0316(1)$  Å,  $c = 8.2123(3)$  Å.

Elemento	Sitio	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}(\times 100)$ (Å <sup>2</sup> )	Ocupación
La/Ho	8d	0.12585(8)	0.3378(2)	-0.0080(2)	0.26(2)	0.1/0.9
Si1	4c	0.3198(2)	0.3765(6)	0.25	0.57(7)	1
Si2	4c	0.5403(2)	0.6227(6)	0.25	0.52(6)	1
O1	8d	0.2686(1)	0.4847(3)	0.0872(2)	0.82(4)	1
O2	4c	0.3447(2)	0.0648(5)	0.25	0.89(6)	1
O3	4c	0.4202(2)	0.5596(5)	0.25	0.61(5)	1
O4	8d	0.5470(1)	0.7909(4)	0.0826(2)	0.98(4)	1
O5	4c	0.6005(2)	0.3493(5)	0.25	0.97(5)	1

**Tabla 5:** Principales distancias interatómicas y ángulos calculados correspondientes a la estructura del compuesto  $\delta\text{-La}_{0.8}\text{Ho}_{1.2}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo90).

Distancia La/Ho-O (Å)		Distancia Si1-O (Å)		Distancia Si2-O (Å)	
La/Ho-O1	2.238(2)	Si1-O1	1.606(3)	Si2-O3	1.681(4)
La/Ho-O1	2.384(2)	Si1-O1	1.606(3)	Si2-O4	1.617(2)
La/Ho-O2	2.327(2)	Si1-O2	1.606(4)	Si2-O4	1.617(2)
La/Ho-O3	2.512(2)	Si1-O3	1.659(4)	Si2-O5	1.606(4)
La/Ho-O4	2.466(2)				
La/Ho-O4	2.284(2)				
La/Ho-O5	2.345(2)				

Ángulos Si-O (°)					
O1-Si1-O1	112.7(2)	O3-Si2-O4	98.9(2)		
O1-Si1-O2	115.1(1)	O3-Si2-O4	98.9(2)		
O1-Si1-O3	100.2(2)	O3-Si2-O5	110.2(2)		
O1-Si1-O2	115.1(1)	O4-Si2-O4	116.5(2)		
O1-Si1-O3	100.2(2)	O4-Si2-O5	114.8(1)		
O2-Si1-O3	111.4(2)	O4-Si2-O5	114.8(1)		

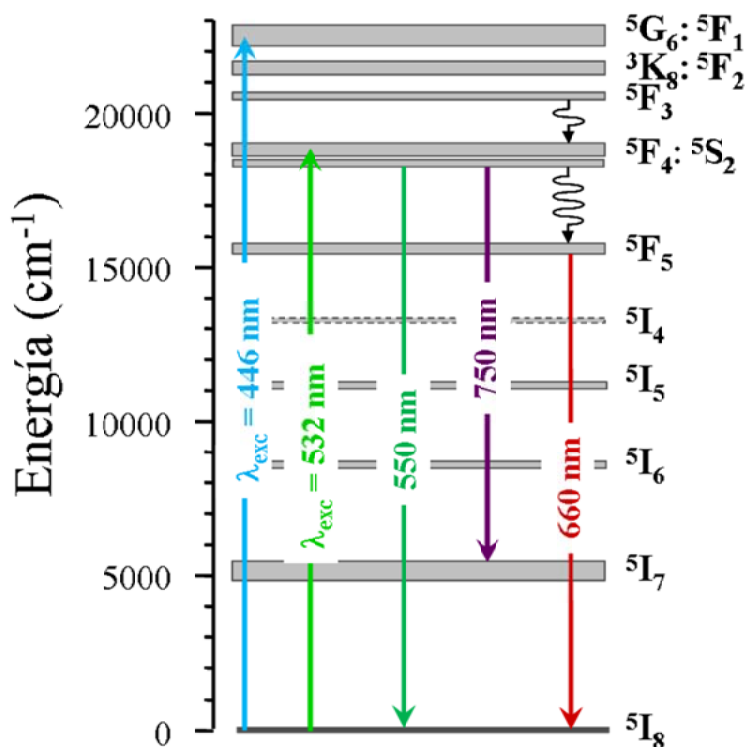


**Figura 7:** Estructura cristalina de  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo90). Las elipsoides térmicas corresponden al único sitio de RE de la celda unidad y se han dibujado con un 99% de probabilidad.

#### 4.4.- Propiedades luminiscentes de los fósforos $G\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Ho}^{3+}$

##### 4.4.1.- Espectros de excitación y emisión

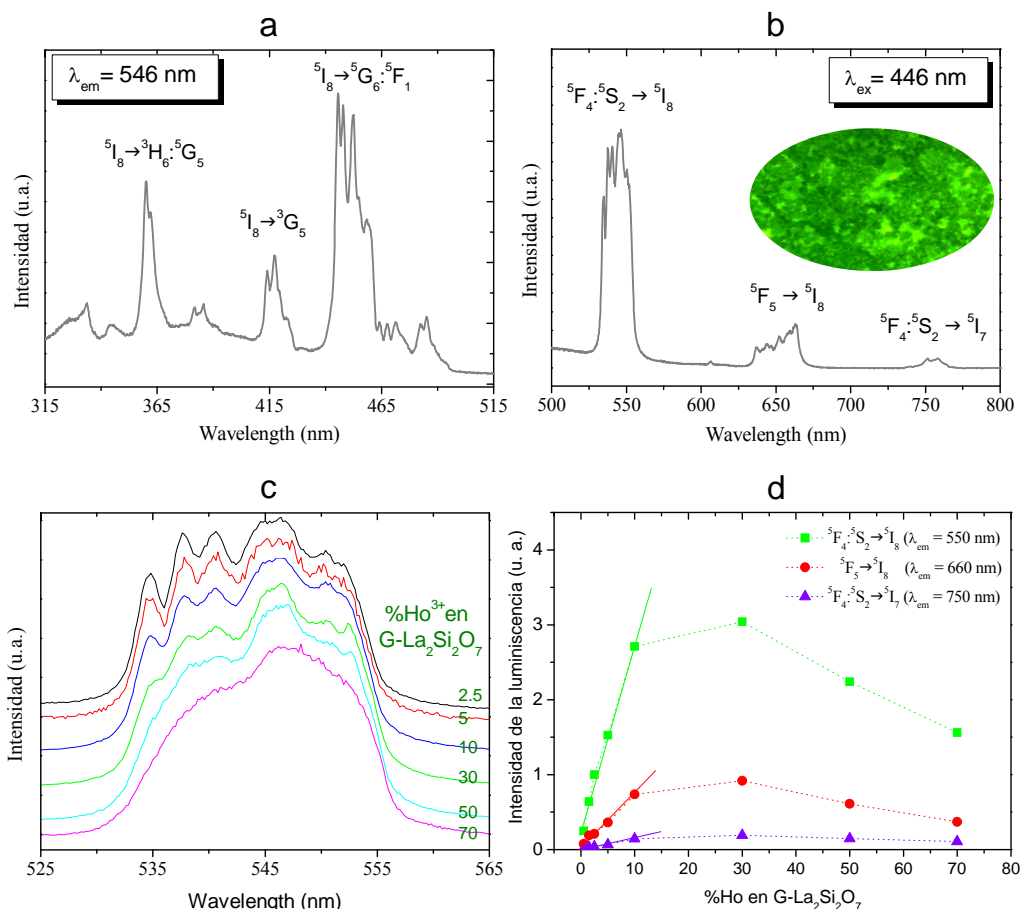
El diagrama de niveles de energía del ion  $\text{Ho}^{3+}$ , con las transiciones electrónicas más relevantes tras excitación a 446 nm y 532 nm, se muestra en la Figura 8. Ambas excitaciones pueblan los multipletes  $^5\text{F}_4$  y  $^5\text{F}_5$ , dando lugar a las emisiones en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 550 nm y 800 nm. A continuación se describen los espectros de excitación registrados monitorizando a la emisión característica del  $\text{Ho}^{3+}$  a 546 nm y los de emisión tras excitación a 446 nm. La excitación a 532 nm se describirá más adelante en el estudio de la dinámica de la luminiscencia.



**Figura 8:** Diagrama de niveles de energía del  $\text{Ho}^{3+}$  mostrando las emisiones más relevantes. La excitación a 446 nm (onda continua) o a 532 nm (pulsos) produce la población de los multipletes  $^5\text{F}_4$  y  $^5\text{F}_5$ , dando lugar a las emisiones en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 550 nm y 800 nm. En el caso de la  $\lambda_{\text{exc}} = 446$  nm, la población de dichos niveles ocurre a través de decaimientos no radiativos desde el nivel  $^5\text{G}_6: ^5\text{F}_1$ .



La Figura 9a muestra el espectro de excitación de la muestra  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:2.5\%\text{Ho}^{3+}$ , que se registró monitorizando la emisión característica del  $\text{Ho}^{3+}$  a 546 nm, correspondiente a la transición  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2-^5\text{I}_8$ . En el espectro se pueden observar varias bandas intensas, que corresponden con transiciones entre  $4f-4f$  del  $\text{Ho}^{3+}$  (descritos en la Figura 9). Los espectros de excitación de las muestras de  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopadas con un 0.5%, 1%, 5%, 10%, 30%, 50% y 70% de  $\text{Ho}^{3+}$  son muy similares al anterior y no se han incluido en la figura con objeto de simplificarla.



**Figura 9:** Espectros de a) excitación y b) emisión de la muestra  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:2.5\%\text{Ho}^{3+}$ . En el interior de la Figura b se muestra una fotografía de la luminiscencia exhibida por la muestra tomada bajo una iluminación de 455 nm. c) Detalle de la región comprendida entre 525 nm y 565 nm de los espectros de emisión correspondientes a muestras  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Ho}^{3+}$  con distinto contenido en  $\text{Ho}^{3+}$ . d) Evolución de la intensidad integrada de las emisiones a 550 nm, 660 nm y 750 nm de  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Ho}^{3+}$  en función del contenido en  $\text{Ho}^{3+}$ .

El espectro de emisión de la muestra  $G-La_2Si_2O_7$  dopada con un 2.5 % de  $Ho^{3+}$  (Figura 9b) exhibe tres bandas en la región comprendida entre 500 nm y 800 nm. La banda más intensa aparece en el intervalo 525 – 560 nm del espectro (región amarilla-verde del espectro visible) y corresponde a la transición desde los estados termalizados del  $Ho^{3+} {}^5F_4: {}^5S_2$  hasta el nivel fundamental  ${}^5I_8$ . Esta banda es la responsable de la intensa luminiscencia verde de estos fósforos (ver fotografía en la Figura 9b). La banda localizada en el intervalo 630 nm - 670 nm, correspondiente a la región de luz roja del espectro visible, es producida por la transición  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  del  $Ho^{3+}$  mientras que la banda de emisión que aparece cerca de la zona infrarroja del espectro (750-770 nm), de menor intensidad, se asocia a la transición entre los niveles  ${}^5F_4: {}^5S_2$  y  ${}^5I_7$ .

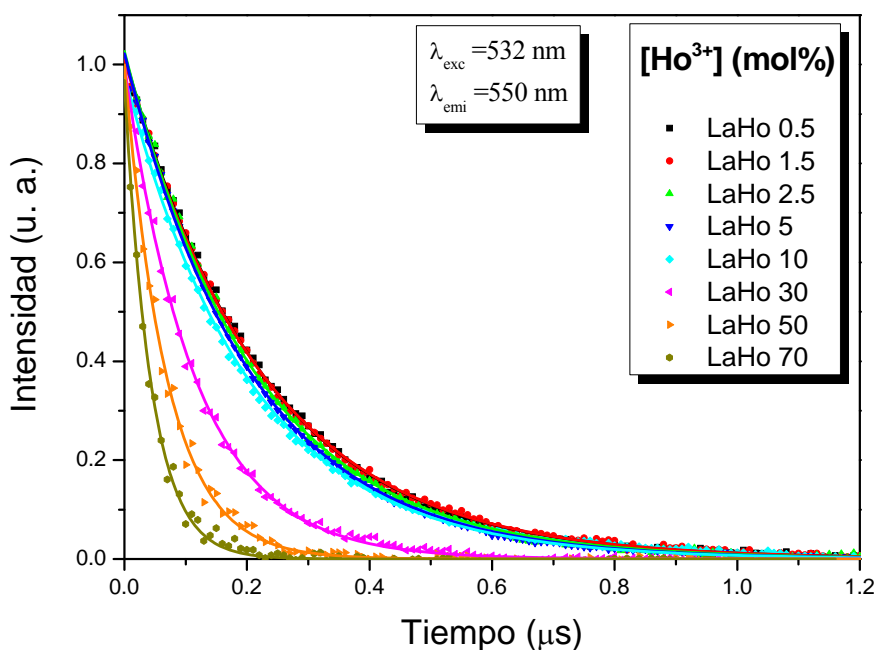
El resto de compuestos analizado mostró espectros de emisión similares al registrado para la muestra dopada con un 2.5% de  $Ho^{3+}$ , si bien se observó una pérdida progresiva en la resolución de las bandas de emisión a medida que aumenta el contenido en  $Ho^{3+}$  (Figura 9c). Este hecho puede explicarse tomando como base los resultados de difracción anómala mostrados en la sección 4.2 del presente capítulo, que indicaron que cuando el contenido de  $Ho^{3+}$  es inferior al ~40% éste ocupa fundamentalmente un solo sitio cristalográfico (RE2), mientras que a concentraciones de  $Ho^{3+}$  superiores comienza a poblarse el sitio RE1. Las distancias medias RE-O son inferiores en el poliedro RE2O que en el RE1O y esta diferencia en el entorno cristalino del  $Ho^{3+}$  podría producir bandas de emisión ligeramente distintas en frecuencia, con el consiguiente ensanchamiento de las bandas y pérdida de resolución.

Finalmente, la Figura 9d muestra el área bajo la curva de cada una de las tres bandas de emisión frente al contenido en  $Ho^{3+}$  del fósforo. Se observa claramente como la intensidad de la luminiscencia aumenta linealmente con el contenido en Ho, hasta concentraciones de  $Ho \approx 10\%$ , mientras que para concentraciones superiores la intensidad disminuye. Este fenómeno se conoce como desactivación por concentración y tiene lugar cuando los activadores se encuentran lo suficientemente cercanos entre sí

en el espacio como para permitir fenómenos de transferencia de energía resonante entre los mismos, proceso conocido como migración de energía.

#### 4.4.2.- Dinámica de la luminiscencia

Con objeto de comprender el origen de la desactivación por concentración observada, se analizó la dinámica de la luminiscencia usando una excitación pulsada con el segundo armónico de un láser Nd:YAG ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ). Con esta energía es posible poblar el multiplete  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  (ver Figura 8), de manera que los espectros de emisión son coincidentes con los mostrados en la Figura 9b. Los tiempos de vida media de los niveles  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  se obtuvieron monitorizando la luminiscencia verde (550 nm), correspondiente a la transición  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ . El decaimiento luminiscente se ha representado en la Figura 10 para las muestras G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopadas con distintos porcentajes de  $\text{Ho}^{3+}$ , desde 2.5% hasta 70%.

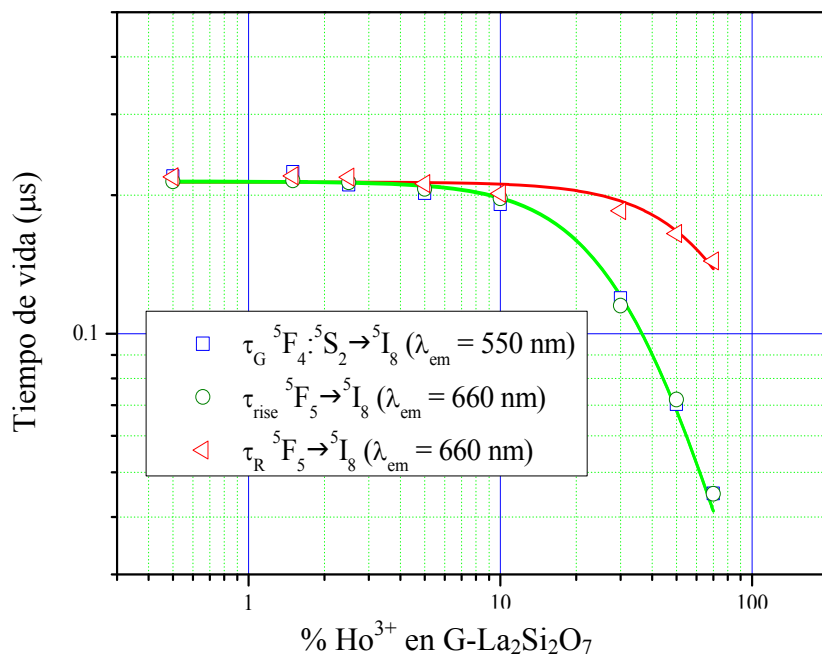


**Figura 10:** Curvas de decaimiento correspondientes a la banda de emisión centrada a 550 nm para muestras de G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopadas con distintos porcentaje de  $\text{Ho}^{3+}$ , tras excitación pulsada a 532 nm. Los símbolos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan los ajustes realizados sobre dichos datos mediante una función exponencial simple.

Todas las curvas de decaimiento experimentales de la Figura 10 se pudieron ajustar a una función exponencial simple de la forma

$$I_G = I_{G,0} \exp(-t/\tau_G) \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Las líneas continuas que aparecen en la Figura 10 corresponden con el ajuste llevado a cabo mediante la anterior ecuación. Los valores de tiempos de vida característicos,  $\tau_G$ , obtenidos de dicho ajuste se muestran en la Figura 11 (cuadrados azules) y en la Tabla 6 (pág. 133).

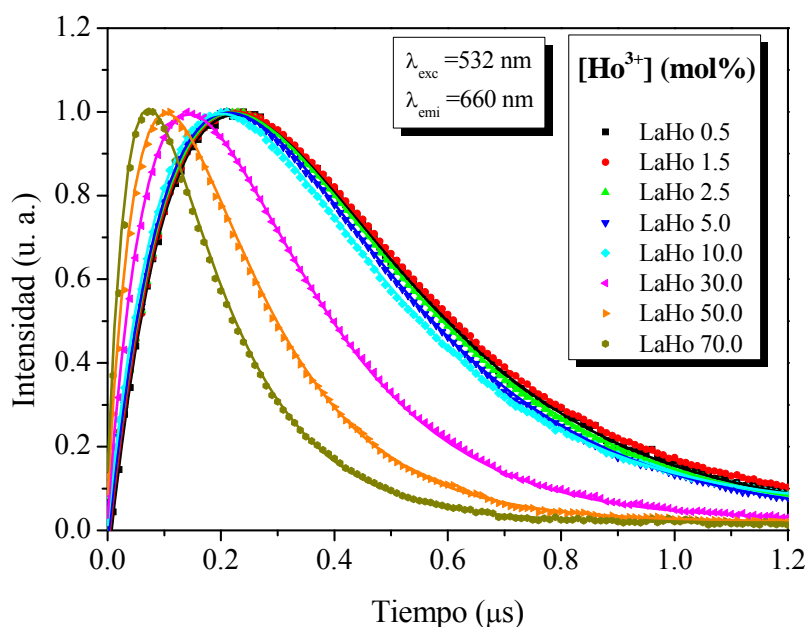


**Figura 11:** Valores de los tiempos de vida de las emisiones a 550 nm (cuadrados azules) y 660 nm (triángulos rojos) en función del contenido en  $\text{Ho}^{3+}$  de las muestras. Los círculos representan el “tiempo de aumento (rise time)” de la emisión de 660 nm, que coincide con el tiempo de vida de la emisión a 550 nm. Las curvas de trazo continuo representan el ajuste por mínimos cuadrados realizado sobre los puntos experimentales siguiendo la ecuación 4.

El tiempo de vida media de los fósforos con un contenido en Ho entre 0.5% y 10% es constante, en buen acuerdo con el aumento lineal de la intensidad de las bandas de emisión en dicho intervalo de concentración, y presenta un valor de  $\tau_G = 0.22 \mu\text{s}$ . A partir del 10% de  $\text{Ho}^{3+}$  se observa un descenso abrupto del tiempo de vida media

alcanzando un valor de  $\tau_G = 0.045 \mu\text{s}$  para un contenido de  $\text{Ho}^{3+}$  del 70%. Los valores de tiempos de vida media obtenidos monitorizando la emisión a 750 nm fueron muy similares a los anteriores en el intervalo 0.5% - 10% de  $\text{Ho}^{3+}$  (no mostrado). Este resultado es coherente y se explica porque ambas bandas son debidas a emisiones correspondientes a tránsitos electrónicos desde el mismo nivel.

La evolución temporal de la luminiscencia de la banda de emisión centrada a 660 nm ( $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ) en función de distintas concentraciones de  $\text{Ho}^{3+}$  es notablemente distinta a la observada para la emisión de 550 nm (Figura 12). Las curvas presentan, en este caso, un aumento inicial de la intensidad la cual, tras alcanzar un valor máximo, decae exponencialmente. El aumento observado está relacionado con el hecho de que los multipletes emisores  $^5\text{F}_5$  comienzan a poblarse a partir de los niveles superiores  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  (ver Figura 8). Por lo tanto se espera que su llenado siga la misma dinámica que el multiplete emisor verde  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$ .



**Figura 12:** Curvas de decaimiento correspondientes a la banda de emisión centrada a 660 nm para distintas muestras de  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopadas con distintos porcentaje de  $\text{Ho}^{3+}$  tras una excitación pulsada a 532 nm. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan los ajustes realizados sobre los datos experimentales a partir de una exponencial doble.

El conjunto de la evolución temporal de la banda de 660 nm se puede describir mediante una dependencia doblemente exponencial según la siguiente ecuación:

$$I_R = I_{R,0} (\exp(-t/\tau_R) - \exp(-t/\tau_{rise})) \quad (\text{Ec 5.2})$$

donde  $\tau_R$  es el tiempo de vida media característico del multiplete  $^5F_5$ , mientras que  $\tau_{rise}$  describe el aumento inicial de la vida media observado en la emisión en el rojo. Esta última variable, que describe el llenado inicial del multiplete  $^5F_5$  desde los niveles superiores, se espera que coincida con el tiempo de vida media para el multiplete  $^5F_4: ^5S_2$  ( $\tau_G$ ). Una descripción más detallada de la dinámica de la luminiscencia de la emisión en el rojo se puede encontrar en el Anexo incluido al final del presente capítulo (pág. 140)

De esta manera, es posible obtener simultáneamente los tiempos de decaimiento,  $\tau_R$  y  $\tau_{rise}$ , para distintas concentraciones de activador  $\text{Ho}^{3+}$  ajustando las curvas de decaimiento representadas en la Figura 12 a la ecuación 5.2 a través de un algoritmo basado en mínimos cuadrados (Figura 12, líneas continuas). Los parámetros calculados se encuentran recogidos en la Tabla 6. Como puede observarse, el tiempo para el cual el pulso de luminiscencia exhibe su máxima intensidad cambia con la concentración de Ho, apareciendo a valores de tiempos de vidas menores conforme aumenta la concentración de Ho. Este hecho se debe a la disminución del tiempo de vida del multiplete  $^5F_4: ^5S_2$  como se ha descrito anteriormente, y es predicha por la evolución temporal dada en la ecuación 5.1. Finalmente, los tiempos de vida característicos de los niveles rojo para diferentes concentraciones de  $\text{Ho}^{3+}$  han sido incluidos en la Figura 11 (pág. 130) junto con los calculados para la emisión en el verde.

**Tabla 6:** Tiempos de vida y para la relajación intrínseca calculada a partir de las emisiones luminiscentes de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  en  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a distintas concentraciones.

[Ho] (%mol)	$^5\text{F}_4 : ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$	$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$	
	$\tau_G (\mu\text{s})$	$\tau_{\text{rise}} (\mu\text{s})$	$\tau_R (\mu\text{s})$
0.5	0.22	0.21	0.22
1.5	0.22	0.21	0.22
2.5	0.21	0.21	0.22
5	0.20	0.20	0.21
10	0.19	0.19	0.20
30	0.12	0.12	0.18
50	0.070	0.072	0.16
70	0.045	0.045	0.14

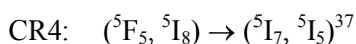
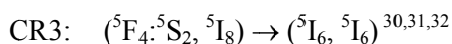
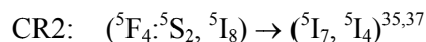
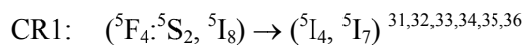
Puede observarse que, en efecto, el aumento de los valores del tiempo de crecimiento de la emisión en el rojo ( $\tau_R$ , círculos verdes) coinciden con los tiempos de vida del multiplete  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  ( $\tau_G$ , cuadrados azules).

#### 4.4.3.- Estudio del mecanismo de desactivación de los fósforos $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xHo}^{3+}$

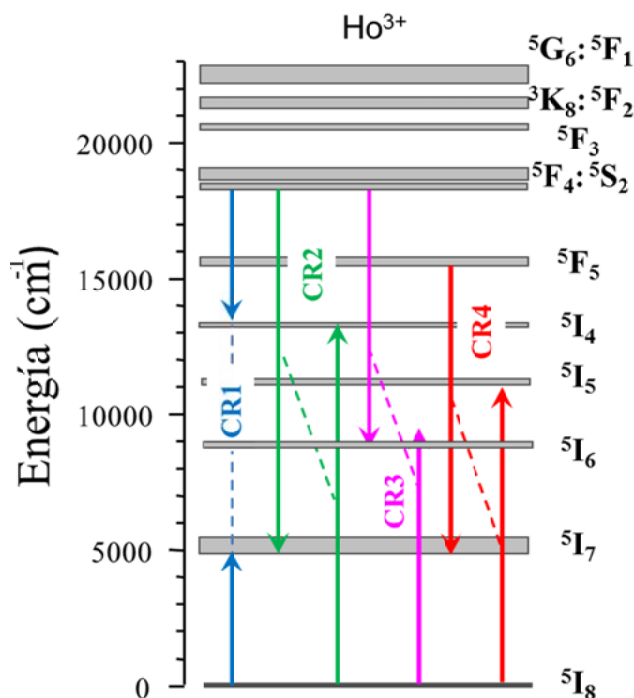
Los tiempos de vida son independientes de la concentración de Ho hasta  $[\text{Ho}^{3+}] \approx 10\%$  y se acortan progresivamente a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ho}^{3+}$ , siendo el descenso más drástico para la emisión verde que para la roja. Esta reducción en el tiempo de vida se encuentra probablemente relacionada con procesos de relajación cruzada (CR, del inglés *cross relaxation*) entre iones  $\text{Ho}^{3+}$  que conducen al fenómeno de desactivación por concentración. Este fenómeno ha sido observado en un gran número de materiales dopados con  $\text{Ho}^{3+}$  de manera que en algunos materiales con alto contenido en Ho, como por ejemplo el  $\text{HoLiF}_4$ , el fenómeno de desactivación por concentración, vía relajación cruzada, puede ser tan importante como para suprimir

totalmente alguna de las emisiones luminiscentes (incluyendo la banda centrada en 550 nm).<sup>30</sup>

Los principales mecanismos de relajación cruzada propuestos en la bibliografía para el  $\text{Ho}^{3+}$  se han esquematizado en la Figura 13 y son los siguientes:



Los tres primeros afectan a la emisión en el verde mientras que el cuarto afecta a la del rojo. El hecho de que la emisión verde esté afectada por un número mayor de mecanismos de relajación cruzada explica el descenso drástico de sus tiempos de vida en comparación con los de la emisión roja.



**Figura 13:** Esquema de los posibles fenómenos de relajación cruzada que pueden afectar a las emisión a 550 nm (CR1, CR2 y CR3) a y 660 nm (CR4).



El hecho de que existan varios mecanismos de CR involucrados que puedan ocasionar la desactivación por concentración de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  dificulta la descripción en detalle de éste fenómeno. No obstante, es posible realizar alguna estimación cuantitativa de la eficiencia en la transferencia y su dependencia con la concentración, pero siempre teniendo en cuenta que tal descripción será un promedio fenomenológico de todos los mecanismos de CR involucrados. El efecto que produce el fenómeno de relajación cruzada, como cualquier otro proceso de transferencia de energía, es el de reducir los tiempos de vida comparados con el valor observado a concentraciones bajas (situación en la cual no existe interacción entre los iones activadores por encontrarse lo suficientemente alejados los unos de los otros). Su probabilidad dependerá de la concentración de dopante y del orden multipolar de la interacción ion-ion.<sup>38,39</sup> A su vez, el cálculo dependerá de la posibilidad de que exista migración de energía entre los donadores excitados (mediante difusión) y su probabilidad comparada con la transferencia de los aceptores.<sup>40,41,42,43</sup> Considerando una difusión lo suficientemente rápida entre los iones donadores, el decaimiento en la luminiscencia debería seguir una dependencia exponencial simple lo cual se encuentra en buen acuerdo con nuestras observaciones experimentales. Los tiempos de vida vienen dados por la expresión:<sup>42,44,45</sup>

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_0} + W_{ET}^{(s)} N_A \quad (\text{Ec. 5.3})$$

donde el parámetro  $\tau_{\text{exp}}$  representa el tiempo de vida experimental para un aceptor cuya concentración es  $N_A$ , mientras que  $\tau_0$  hace referencia al valor de vida media intrínseca en ausencia de transferencia de energía, como por ejemplo, a bajas concentraciones de dopante. Finalmente, el parámetro  $W_{ET}^{(s)}$  es la velocidad de transferencia, la cual depende de la concentración de donador,  $N_D$ , según la siguiente ecuación

$$W_{ET}^{(s)} = V \times N_D^{\frac{s-3}{3}} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

En la anterior ecuación,  $V$  depende de ciertos microparámetros de transferencia de energía, mientras que el parámetro  $S$  representa al orden de la interacción multipolar ( $S = 6, 8, 10$  para una interacción tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente).

Para un proceso de relajación cruzada, si el elemento donador y aceptor son el mismo, como es nuestro caso ( $N_A = N_D = \text{Ho}^{3+}$ ), la dependencia del tiempo de decaimiento con la concentración puede expresarse como:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_0}{1 + V \times \tau_0 \times [\text{Ho}]^{S/3}} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

La ecuación 5.5 se empleó para ajustar las curvas que definen la evolución de los tiempos de vida de las emisiones verde y roja con la concentración de  $\text{Ho}^{3+}$  (Figura 11). El mejor ajuste se consiguió para un valor de  $S = 6$ , lo cual indica la existencia de un mecanismo de acoplamiento tipo dipolo-dipolo interactuando entre los iones  $\text{Ho}^{3+}$ . Los ajustes se muestran como líneas sólidas en la Figura 11. Los parámetros de acoplamiento  $V$  correspondientes a ambas emisiones se ha incluido en la Tabla 7. Se observa que el valor calculado de  $V$  para la emisión roja es un orden de magnitud inferior al de la emisión verde, lo cual es consistente con la menor desactivación de la primera.

**Tabla 7:** Parámetros ajustado para la dependencia de la concentración de  $\text{Ho}^{3+}$  y los tiempos de vida media calculados por el ion según la ecuación 4. ( $1\% \text{ mol} = 1.28 \cdot 10^{20} \text{ iones/cm}^3$ ).

Emisión	$V \text{ (cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$	$\tau_0 \text{ (}\mu\text{s)}$	$N_C \text{ (%mol)}$	$R_C \text{ (}\text{\AA})$
$^5\text{F}_4 : ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8 \text{ (}\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm)}$	$2.5 \times 10^{-37}$	0.22	34	6.1
$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8 \text{ (}\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm)}$	$3.2 \times 10^{-38}$	0.21	95	4.4

Alternativamente, se puede relacionar la desactivación por concentración con la distancia existente entre los iones activos. Generalmente este concepto se expresa definiendo una “concentración crítica de dopado” ( $N_c$ ) para la cual la probabilidad de que ocurran fenómenos de relajación cruzada es igual a la probabilidad de una

relajación intrínseca. Dicha concentración crítica viene dada según la ecuación 5.5 por  $N_C = (V\tau_0)^{-1/2}$ , siendo la “distancia crítica de transferencia”  $R_C \approx (N_C)^{1/3}$ . Se han calculado así los distintos valores de  $R_c$  (Tabla 7). Comparando estos valores con las distancias entre los sitios RE más próximos en la matriz  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\approx 4 \text{ \AA}$ ), se observa que la distancia crítica para que la relajación cruzada afecte a la emisión en el rojo se alcanzaría sólo para los casos en que interactúen los vecinos más próximos, es decir cuando se encuentran ocupadas las posiciones reticulares que estén más cercanas entre sí. Este hecho sucede cuando la concentración de Ho alcanza un mínimo ( $> 50\%$ ), como se describió en la sección 4.2 del presente capítulo. Sin embargo, la relajación cruzada que afecta a la emisión en el verde comenzaría a ser operativa a mayores distancias mayores  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  y por tanto a menores concentraciones de dopante, lo cual es consistente con los datos experimentales observados en la Figura 11.

Finalmente, si se compara la matriz  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con otras matrices descritas en la bibliografía, los tiempos de vida reportados para las emisiones visibles del  $\text{Ho}^{3+}$  varían en un amplio intervalo, desde decenas de microsegundos hasta decenas de nanosegundos, dependiendo de la matriz. Dicha variación puede comprenderse considerando el esquema de niveles energéticos para los iones  $\text{Ho}^{3+}$  (Figura 8), que muestra un elevado número de niveles electrónicos desde el estado fundamental a los niveles superiores emisores. Esta escalera de energías implica que el papel de las transiciones no radiativas (o multifonónicas) entre los diferentes multipletes es extremadamente importante, aumentando su probabilidad con la energía del fonón de la matriz.<sup>46</sup> Consecuentemente, los materiales que presentan baja energía del fonón exhiben, en general, largos valores de tiempos de vida, mientras que en aquellos casos en que la energía del fonón es elevada, los tiempos de vida se reducen. Por ejemplo, el fluoruro de litio e itrio (YLF), que presenta una energía del fonón  $E_{\text{ph}} \approx 566 \text{ cm}^{-1}$ , muestra un tiempo de vida del multiplete  $^5\text{F}_5$  del  $\text{Ho}^{3+}$  de  $57 \mu\text{s}$ , mientras que el valor es de tan sólo  $9 \mu\text{s}$  en el caso del niobato de litio (LNB) ( $E_{\text{ph}} \approx 880 \text{ cm}^{-1}$ ) y de  $57 \text{ ns}$  en  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  ( $E_{\text{ph}} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>46,47,48,49</sup> Considerando los valores relativamente altos de

energía de fonón encontrados para materiales basados en silicato ( $E_{ph} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>50</sup> los tiempos de vida medidos (0.22  $\mu\text{s}$ ), así como sus dependencias con la concentración, son consistentes con las variaciones observadas entre las diferentes matrices que se acaban de comentar.

## 5.- CONCLUSIONES

Los resultados presentados permiten alcanzar las siguientes conclusiones a cerca del comportamiento estructural del sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y de las propiedades luminiscentes de los fósforos constituidos por sus miembros intermedios:

1) El sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  presenta una región de solubilidad sólida de tipo G-(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  que se extiende hasta la composición LaHo70 ( $\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{1.4}\text{Si}_2\text{O}_7$ ). En el otro extremo, las estructuras de tipo  $\delta$ -(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son estables hasta contenidos de  $\text{Ho} \geq 90\%$ . Las composiciones intermedias presentan un dominio bifásico (G+ $\delta$ ), donde la relación másica G/ $\delta$  decrece a medida que aumenta el contenido en holmio del sistema.

2) Las fases encontradas en el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no están de acuerdo con el criterio del radio y además los intervalos de estabilidad hallados son diferentes a los presentados por el sistema  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , lo que confirma que el radio iónico de las tierras raras no es el único factor que determina la estabilidad de las fases en un sistema binario de disilicatos de tierras raras. Otros factores como la diferente configuración electrónica de los dos iones de RE y, más aún, la propia tensión producida en la estructura por la coexistencia de iones de distinto tamaño, podrían ser responsables de transformaciones de fase, no predichas por el criterio del radio, que ocurren para minimizar la energía total del sistema.

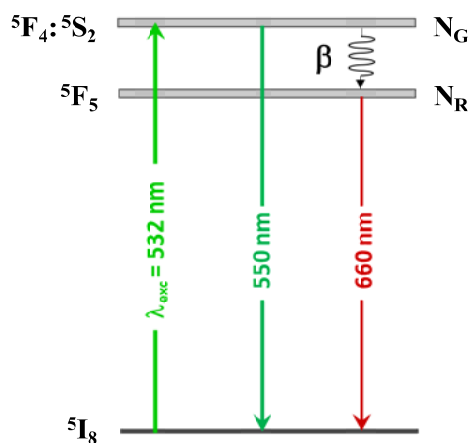
4) El uso de la técnica ASD permitió la determinación de la ocupación de los sitios de RE por La y Ho en la estructura G-(La,Ho) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , observándose que el mecanismo de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ho}^{3+}$  no es homogéneo sino que el Ho presenta una clara preferencia por el sitio RE2 frente al RE1.

- 5) El análisis estructural de  $\delta\text{-La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$  (LaHo90) a partir de su diagrama de difracción de neutrones confirma que el grupo espacial *Pnma* es adecuado para describir la celda unidad de este compuesto.
- 6) A pesar de la alta energía de fonón que caracteriza a los silicatos, los iones  $\text{Ho}^{3+}$  exhiben su típica luminiscencia en el intervalo comprendido entre 500-800 nm, la cual surge desde los multipletes excitados  $^5\text{F}_4$ ,  $^5\text{S}_2$  y  $^5\text{F}_5$ .
- 7) Las bandas de emisión pierden resolución a medida que aumenta el contenido en Ho en el sistema, lo cual puede explicarse por el aumento de Ho en el sitio RE1 cuando el contenido global de Ho en el sistema supera  $\approx 40\%$ .
- 8) Los tiempos de vida media de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  permanecen constantes dentro del intervalo  $0.5\% < [\text{Ho}^{3+}] < 10\%$ , y solo por encima del 10% comienzan a observarse fenómenos de desactivación por concentración.
- 9) El fenómeno de desactivación por concentración en estos fósforos se explica considerando un acoplamiento dipolo-dipolo entre iones  $\text{Ho}^{3+}$ .
- 10) Se determinó que la distancia crítica para que se produzcan fenómenos de relajación cruzada son distintos dependiendo de la banda de emisión considerada. Así, para el caso de la emisión en el rojo, esta distancia crítica es de  $\approx 4.4 \text{ \AA}$ , mientras que para la verde es de  $\approx 6.1 \text{ \AA}$ , y por tanto son operativos a niveles de dopado menores.

## ANEXO

### DINÁMICA DE LA LUMINISCENCIA DE LA EMISIÓN EN EL ROJO DE LOS IONES $\text{Ho}^{3+}$

Para entender mejor la dinámica de la luminiscencia de la emisión en el rojo es conveniente realizar una descripción detallada de la dinámica de relajación de los iones  $\text{Ho}^{3+}$ , que se facilita considerando el esquema de niveles energéticos simplificado del  $\text{Ho}^{3+}$  mostrado en la Figura 14.



**Figura 14:** Esquema simplificado de los niveles energéticos para los iones  $\text{Ho}^{3+}$ , así como las emisiones más relevantes tras excitar al sistema con un pulso de 532 nm.

Dicho esquema muestra que, además del nivel fundamental  $^5\text{I}_8$ , los únicos multipletes relevantes son los multipletes termalizados  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  y  $^5\text{F}_5$ , los cuales originan las emisiones verde (550 nm) y roja (660 nm), respectivamente. Ambas emisiones surgen de las transiciones radiativas provenientes de los correspondientes estados excitados, cuyas densidades de población son  $N_G$  y  $N_R$ , como se ilustra en la Figura 14. La excitación usando el segundo armónico del láser Nd:YAG ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) puebla directamente el estado superior ( $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$ ) y, considerando un pulso de anchura de 10 ns, se puede asumir que inicialmente éste será el único multiplete con una población considerable, mientras que el multiplete de menor energía ( $^5\text{F}_5$ ) permanece vacío:

$$N_G(0) = N_{G,0} \quad (\text{Ec.5.6})$$

$$N_R(0) = 0 \quad (\text{Ec.5.7})$$

Tras la excitación, la población del multiplete  $^5\text{F}_4: ^5\text{S}_2$  empieza a decaer, con su correspondiente tiempo de vida media  $\tau_G$ . Una fracción de la población decaída ( $\beta$ ) alcanza al multiplete inferior  $^5\text{F}_5$ , el cual a su vez decaerá con su tiempo de vida,  $\tau_R$ . La dinámica general de la población de los estados excitados se puede entonces describir a través del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d}{dt} N_G(t) = -\frac{N_G(t)}{\tau_G} \quad (\text{Ec.5.8})$$

$$\frac{d}{dt} N_R(t) = \beta N_G(t) - \frac{N_R(t)}{\tau_R} \quad (\text{Ec.5.9})$$

donde los términos  $N_G(t)$  y  $N_R(t)$  representan la dependencia con el tiempo de la población para los niveles emisores de luz verde y roja, respectivamente. Las variables  $\tau_G$  y  $\tau_R$  son los correspondientes tiempos de vida de dichos niveles y  $\beta$  representa la fracción de la población que alcanza el nivel más bajo. Integrando las ecuaciones anteriores, con la condición inicial dada en la ecuación 5.6 y 5.7, se puede obtener fácilmente la dependencia temporal de la población de ambos estados excitados:

$$N_G(t) = N_{G,0} \exp(-t/\tau_G) \quad (\text{Ec.5.10})$$

$$N_R(t) = \frac{\beta N_{G,0} \tau_R \tau_G}{\tau_R - \tau_G} (\exp(-t/\tau_R) - \exp(-t/\tau_G)) \quad (\text{Ec.5.11})$$

De acuerdo con estas soluciones, la población del nivel emisor en el verde  $N_G$  decae siguiendo una dependencia exponencial simple, con un tiempo característico  $\tau_G$  mientras que el nivel emisor en el rojo,  $N_R$ , evoluciona como la diferencia de dos términos exponenciales: uno de ellos representa su estado natural de relajación y el otro está relacionado con la contribución desde el nivel superior, el cual origina un aumento inicial del tiempo de vida en la correspondiente emisión. Las emisiones

luminiscentes asociadas con estos niveles emisores son directamente proporcionales a su nivel de población y pueden ser expresadas como la ecuación 5.1 y 5.2.



## REFERENCIAS

- [1] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751-767.
- [2] Meiss D., Wischert W., Kemmler-Sack S.  $\text{Eu}^{3+}$  Luminescence in disilicates  $(\text{Y,Tb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Phys. Status Solidi A*, 134, 1992, 539–546.
- [3] Lu S., Zhang J., Zhang J. The Luminescence of Nanoscale  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$  Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2152–2155.
- [4] Feng H., Ding D., Li H., Lu S., Pan S., Chen X., Ren, G. Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal. *J. Alloys Comp.*, 489, 2010, 645–649.
- [5] Karar N., Chander H. Luminescence properties of cerium doped nanocrystalline yttrium silicate. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 2005, 3580–3583.
- [6] Sokolnicki J. Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phosphors for white LED. *J. Lumin.* 134, 2013, 600-606.
- [7] Rakov N., Amaral D. F., Guimarães R. B., Maciel G.S. Spectroscopic analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$ -doped yttrium silicate crystalline powders prepared by combustion synthesis. *J. Appl. Phys.* 108, 2010, 073501.
- [8] Li Y., You B.-G., Zhao W., Zhang W. P., Yin M. Synthesis and Luminescent Properties of Nano-scale  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Re}^{3+}$  (Re=Eu, Tb) Phosphors via Sol-Gel Method. *Chin. J. Chem. Phys.*, 21, 2008, 376-380.
- [9] Díaz M., Pecharromán C., del Monte F., Sanz J., Iglesias J. E., Moya J. S., Yamagata C., Mello-Castanho S. Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix. *Chem. Mater.*, 17, 2005, 1774–1782.
- [10] Sokolnicki J. Upconversion luminescence from  $\text{Er}^{3+}$  in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Er}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  phosphors. *Mater. Chem. Phys.* 131, 2011, 306-312.
- [11] Marciniak L., Hreniak D., Dobrowolska A., Zych E. Size-dependent luminescence in  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nanoparticles doped with  $\text{Ce}^{3+}$  ions. *Appl Phys A*, 99, 2010, 871–877.
- [12] Li Y., Wang C.-N., Wie X.-T., Zhao J.-B., Zhang W.-P., Yin M. Synthesis and luminescent properties of nanoscale  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$  phosphors. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2219-2222.
- [13] Li Y., Wei X. Yin M., Tao Y. Energy transfer processes in  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Ln = Y, Gd). *Opt. Mater.*, 33, 2011, 1239-1242.

- [14] Moretti F., Vedda A., Chiodini N., Fasoli M., Lauria A., Jary V., Kucerkova R., Mihokova E., Nale a., Nikl M., incorporation of  $\text{Ce}^{3+}$  in crystalline Gd-silicate nanoclusters formed in silica. *J. Lumin.*, 132, 2012, 461-466.
- [15] J. Sokolnický. Enhanced luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  due to efficient energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  in a nanocrystalline  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host lattice. *J. Phys: Condens Matter*, 22, 2010, 1-8.
- [16] Ren G., Feng H., Ding D., Nikl M., Li H., Qin L., Pan S. luminescence properties and their temperature dependence of scintillation  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 57, 2010, 1291-1294.
- [17] Pido L., Khan-Harari A., Viana B., Ferrand B., Dorenbos P., de Haas J.T.M., C. W. E. van Eijk, Virey E. Scintillation properties of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ , a fast and efficient scintillator cristal. *J. Phys: Condens Matter*, 15, 2003, 2091-2102.
- [18] Piriou, B.; Richard-Poulet, M.; Parmentier, J.; Ferey, F.; Vilminot, S. J. Evidence of  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$  associates by luminescence study of some silicates and aluminosilicates. *J. Alloys Compd.* 262–263, 1997, 450–453.
- [19] Diamante, P. R., Raudsepp, M., van Veggel, C. J. M. Dispersible  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped Nanoparticles that Exhibit Strong 1.47  $\mu\text{m}$  Photoluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2007, 363–368.
- [20] Boyer, J. C., Vetrone, F., Capobianco, J. A. Optical transitions and upconversion properties of  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$  glass. *J. Appl. Phys.* 93, 2003, 9460–9465.
- [21] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. JANA2006 Software, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic: Praha. 2006. <http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
- [22] Christensen, A. N. Z. Jensen A. F., Thomsen K., Hazell R. G. Hanfland m., Dooryhee E. Structure investigations of the high temperature phases of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Acta Chem. Scand.*, 51, 1997, 37-43.
- [23] Christensen, A. N. Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis. *Z. Kristallogr.* 209, 1994, 7-13.
- [24] International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables.
- [25] Sears V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3, 1992, 29-37.

- [26] Felsche J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [27] Smolin Y. J., Shepelev Y. F. The crystal structures of the rare earth pyrosilicates. *Acta Crystallogr.* 1970, 26B, 484-492.
- [28] Dias H. W., Glasser F. P., Gunwardane, R. P., Howie, R. A. The crystal structure of delta-yttrium pyrosilicate, delta- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Kristallogr.* 1990, 191, 117-123.
- [29] Becerro A. I., Escudero A., Florian P., Massiot D., Alba M. D. Revisiting  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  polymorphic structures by  $^{89}\text{Y}$  MAS-NMR spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 2004, 2783-2789.
- [30] Courrol L.C., Gomes L., Morato S.P. Quenching of the total luminescence of  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\text{HoLiF}_4$  crystals. *Phys. Rev. B*, 51, 1995, 3344-3352.
- [31] Gomes L., Courrol L. C., Tarelho V. G., Ranieri, I. M. Cross-relaxation process between +3 rare-earth ions in  $\text{LiYF}_4$  crystals. *Phys. Rev. B*, 54, 1996, 3825-3829.
- [32] Malinowski M., Piramidowicz R., Frukacz Z., Chadeyron G., Mahiou R., Joubert M. F. Spectroscopy and upconversion processes in  $\text{YAlO}_3\text{:Ho}^{3+}$  crystals. *Opt. Mater.* 12, 1999, 409-423.
- [33] Kück S., Sokólska I. The up-conversion of near-infrared excitation radiation in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{LiYF}_4$ . *Chem. Phys. Let.*, 325, 2000, 257-263.
- [34] Osiac E., Sokólska, I., Kück S. Evaluation of the upconversion mechanisms in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped crystals: Experiment and theoretical modeling. *Phys. Rev. B*, 65, 2002, 235119.
- [35] Karmakar B. J. IRRS, UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence upconversion in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped oxyfluorophosphate glasses. *Solid State Chem.* 2005, 178, 2663-2672.
- [36] Lavin V., Lahoz F., Martín I.R., Rodríguez-Mendoza U.R., Cáceres J.M. Infrared-to-visible photon avalanche upconversion dynamics in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped fluorozirconate glasses at room temperature. *Opt. Mater.* 27, 2005, 1754-1761.
- [37] Silver J., Barrett E., Marsh P.J., Withnall R. Yttrium Oxide Upconverting Phosphors. Upconversion Luminescent Emission from Holmium-Doped Yttrium Oxide under 632.8 nm Light Excitation. *J. Phys. Chem. B*. 107, 2003, 9236-9242.
- [38] Förster Th. Intermolecular energy migration and fluorescence. *Ann. Physik.* 2, 1948, 55-75.

- [39] Dexter, D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, 836-850.
- [40] Inokuti M., Hirayama F. Influence of Energy Transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, 1978-1989.
- [41] Yokota M., Tanimoto O. Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22, 1967, 779-784.
- [42] Burshtein, A.I. Hopping Mechanism of Energy Transfer. *Sov. Phys. JETP*. 35, 1972, 882-885.
- [43] Martín I.R., Rodríguez V. D., Rodríguez-Mendoza U.R., Lavín V., Montoya E., Jaque D. Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction. *J. Chem. Phys.* 111, 1999, 1191-1194.
- [44] De Sousa D.F., Nunes L.A.O. Microscopic and macroscopic parameters of energy transfer between  $\text{Tm}^{3+}$  ions in fluorindogallate glasses. *Phys. Rev. B*, 66, 2002, 242071-242077.
- [45] Van Uitert L.G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, 1048-1053.
- [46] Reisfeld R. Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials B. di Bartolo Ed. Ettore Majorana International Science Series, Plenum Press, New York (1987).
- [47] Wnuk A., Kaczkan M., Frukacz Z., Pracka I., Chadeyron G., Joubert M.-F., Malinowski M. Infra-red to visible up-conversion in holmium-doped materials. *J. Alloys Comp.*, 341, 2002, 353-357.
- [48] Lorenzo A., Bausa L.E. Sanz-Garcia J.A., Garcia-Sole J. Optical absorption intensities and fluorescence dynamics of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiNbO}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter.*, 8, 1996, 5781-5792.
- [49] Wei Q., Li X., Song M., Wang Z., Wang G., Long X. Growth and spectroscopic properties of  $\text{Ho}^{3+}$  doped RRS, UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence upconversion in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped *Opt. Mater.* 30, 2008, 1495-1498.
- [50] Lazarev A.N. (Ed.), Vibrational spectra and structure of silicates, Consultants Bureau, New York, 1972.

## **CAPÍTULO III.4**

### **ESTABILIZACIÓN DE LA FASE TETRAGONAL A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> MEDIANTE ESPRAY PIRÓLISIS. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS FÓSFOROS A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>**

---

## 1.-ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Como consta en el diagrama de polimorfos de  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  descrito por Felsche (Capítulo I, Figura 1 de esta memoria), el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  presenta dos polimorfos termodinámicamente estables. La fase de baja temperatura se denomina A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , es estable hasta  $\sim 1250^\circ\text{C}$  y presenta simetría tetragonal. La fase de alta temperatura se conoce como G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , es estable hasta la fusión del compuesto y presenta simetría monoclinica. En los capítulos anteriores se demostró que esta última fase es susceptible de dopado con iones de tierras raras hasta niveles elevados sin que se produzcan cambios estructurales notables y se describieron, por primera vez, las propiedades luminiscentes del fósforo G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Ho}^{3+}$ . Con anterioridad a este estudio ya se habían publicado dos artículos sobre propiedades luminiscentes de fósforos basados en la fase G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>1,2</sup> Para nuestro conocimiento, la fase A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no se ha propuesto como matriz para la obtención de materiales luminiscentes. Este hecho resulta sorprendente puesto que es una fase estable a temperaturas más bajas que G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , lo que disminuiría los costes de producción del fósforo. La ausencia de tales estudios podría deberse a la dificultad para obtener el compuesto A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  de forma pura. Así, aunque Dago et al.<sup>3</sup> describieron la obtención de un monocristal de A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tras reacción hidrotermal de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , los datos proporcionados por los autores no permiten asegurar la pureza del producto obtenido. Por otro lado, Muller-Bunz y Schleid<sup>4</sup> obtuvieron pequeños monocristales de A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como productos secundarios de la síntesis de H- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mediante descomposición térmica de  $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . No se han encontrado otros estudios donde se describa la síntesis de A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  de forma pura.

Los objetivos del presente capítulo son los que figuran a continuación:

- 1) Sintetizar A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en forma pura empleando métodos alternativos a los comentados y caracterizar su estructura cristalina.

- 2) Evaluar la capacidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como matriz para la fabricación de fósforos.

## 2.- HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

Es de esperar que el método sol-gel (SG), que viene usándose con éxito a lo largo de la presente Tesis Doctoral para la síntesis de una gran variedad de composiciones y polimorfos de disilicatos de tierras raras, permita obtener la fase A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de forma pura. Asimismo, la ruta en estado sólido (SS), o método cerámico clásico, debe permitir también, a priori, dicha síntesis. Sin embargo, dados los escasos antecedentes descritos anteriormente, es posible que ninguna de estas dos rutas simples permita alcanzar el objetivo propuesto. Es bien conocido, por otra parte, que el método de síntesis basado en la pirólisis de aerosoles (SP, del inglés *Spray Pyrolysis*) presenta numerosas ventajas para la preparación de polvos cerámicos frente a los métodos tradicionales.<sup>5,6,7</sup> Sus principales ventajas residen en el elevado control sobre la pureza del compuesto final, así como de su estequiometría en sistemas multicomponentes. Se trata de un método simple, ya que los polvos son producidos a partir de una única disolución inicial. Además, permite controlar tanto el tamaño como la forma de la partícula (la cual siempre es esférica dado que cada gota actúa como un reactor independiente), proporcionando homogeneidad al polvo final. Se trata de una ruta de síntesis que permite trabajar en continuo, lo que resulta ventajoso para aplicaciones industriales. Para nuestro conocimiento, no se ha descrito en la bibliografía el empleo del método SP para la síntesis de silicatos de tierras raras. Dadas las ventajas del método SP, se parte de la hipótesis según la cual este método podría permitir la síntesis del compuesto A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como único producto de reacción. Dada la elevada estabilidad química y térmica que muestra la familia de compuestos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se espera que el sistema, dopado con iones lantánidos activos, proporcione fósforos potencialmente útiles en el campo de las aplicaciones optoelectrónicas.

La metodología que se ha seguido para la demostración de las hipótesis propuestas es la siguiente:

- 1) Síntesis de  $A-La_2Si_2O_7$  mediante los métodos de síntesis sol-gel y cerámico.
- 2) Síntesis de  $A-La_2Si_2O_7$  usando un método alternativo y singular conocido como pirólisis de aerosoles.
- 3) Análisis de la estructura cristalina de  $A-La_2Si_2O_7$  mediante el método de Rietveld a partir de datos de radiación sincrotrón.
- 4) Análisis de los entornos químicos de Si en la estructura cristalina de  $A-La_2Si_2O_7$  mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear  $^{29}Si$ .
- 5) Dopado de la matriz  $A-La_2Si_2O_7$  con  $Eu^{3+}$  (entre 3% y 40% molar) para obtener los correspondientes fósforos que sirvan como prueba de concepto para demostrar la capacidad del sistema como material luminiscente.

### 3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- Síntesis

##### 3.1.1.- Síntesis de la matriz $A-La_2Si_2O_7$

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, la síntesis de  $A-La_2Si_2O_7$  se intentó en primer lugar mediante el empleo de dos métodos, el método sol-gel (SG) y la ruta en estado sólido (SS). La síntesis mediante el método SG se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral. El xerogel obtenido se sometió a calcinación en aire a diferentes temperaturas (1100 °C, 1150 °C y 1200 °C) durante tiempos variables (15 h - 48 h). Se empleó, asimismo, la ruta de



síntesis tradicional SS mezclando directamente las cantidades estequiométricas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de SiO<sub>2</sub> en mortero de ágata con ayuda de isopropanol para la adecuada homogenización de la mezcla. Una vez seca la mezcla, se consolidó el polvo en forma de pastillas introduciéndolo en una matriz cilíndrica y aplicando una presión de 7 t durante 5 min. Las pastillas obtenidas se calcinaron en aire a diferentes temperaturas (1100 °C, 1150 °C y 1200 °C) durante tiempos variables (15 h - 48 h).

Por su parte, el método de síntesis SP requiere la preparación previa de un aerosol líquido que se obtuvo mezclando una disolución acuosa 0.028 M de La(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O (99.9% Sigma) con una disolución 0.067 M de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS, 99% Sigma) en etanol. La mezcla final, que contenía una relación agua/etanol de 7/3, fue atomizada usando una boquilla de vidrio y una corriente de aire como gas transportador a una presión de 0.5 Kg·cm<sup>-2</sup>. El aerosol resultante se introdujo en un dispositivo como el descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral, que calcina progresivamente el aerosol a 250 °C y 600 °C. El polvo recogido se molió en mortero de ágata y finalmente se calcinó a 1100 °C durante 15 h y 45 h en pocillo de platino.

### 3.1.2.- Síntesis de los fósforos A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>

Las muestras correspondientes al sistema A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup> (con  $x = 3\%$ ,  $5\%$ ,  $8\%$ ,  $12\%$ ,  $16\%$ ,  $20\%$   $30\%$  y  $40\%$  molar) se sintetizaron siguiendo el método SP descrito anteriormente e introduciendo la cantidad necesaria de Eu(NO<sub>3</sub>)·5H<sub>2</sub>O (99.9% Sigma) en la disolución inicial de La(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O. El polvo recogido para cada composición fue calcinado a 1150 °C durante 45 h.

## 3.2.- Técnicas de caracterización

La caracterización de las muestras sintetizadas se llevó a cabo empleando tanto técnicas de difracción como espectroscópicas.

### 3.2.1.- Difracción de rayos X

Se emplearon tres técnicas de difracción diferentes cada una de ellas con un objetivo claro:

#### *a) Difracción de rayos X de laboratorio (XRD)*

La pureza de las muestras sintetizadas se comprobó en un difractómetro de rayos X de laboratorio como el descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral. Asimismo, este difractómetro se usó para confirmar la sustitución isomórfica de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$ . Para ello se procedió al cálculo del volumen de celda unidad empleando el método Le Bail<sup>8</sup> con el software TOPAS<sup>9</sup> asistido por JEdit.<sup>10,11</sup> Los parámetros refinados fueron los coeficientes de background, el error del cero, los factores de escala y los parámetros de celda unidad.

#### *b) Difracción de alta resolución de radiación sincrotrón (SPD, del inglés Synchrotron Powder Diffraction)*

La estructura cristalina de la fase A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se describió aplicando el método Rietveld con el software TOPAS<sup>9</sup> asistido por JEdit<sup>10,11</sup> al diagrama de SPD registrado en la línea 11BM del Advance Photon Source (Argonne National Laboratory, EEUU). Los datos se recogieron a temperatura ambiente en un intervalo  $1.0 - 60.0^\circ 2\theta$  con un paso de  $0.001^\circ$  usando una longitud de onda de  $\lambda = 0.41396 \text{ \AA}$ . La muestra se dispuso en un capilar de 0.7 mm que se giró a 60 Hz durante la recolección de los datos. Los parámetros refinados fueron: coeficientes de background, error del cero, factores de escala, parámetros de la celda unidad, parámetros de desplazamiento atómico anisotrópico y posiciones atómicas del La. Las reflexiones mostraban un ensanchamiento anisotrópico evidente que se simuló adecuadamente usando el modelo de Stephens<sup>12</sup> combinado con una función tipo Voigt. Asimismo, se empleó un modelo conocido como “cuerpos rígidos flexibles” para describir adecuadamente los dos tipos de unidades diédricas  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

presentes en la celda unidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Las distancias Si-O puente así como los ángulos Si-O-Si se refinaron junto con los parámetros rotacionales y traslacionales de estos cuerpos rígidos.

### *c) Difracción anómala de radiación sincrotrón (ASD)*

Se empleó esta técnica para diferenciar el La y el Eu en las muestras dopadas. En el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral se puede encontrar una descripción detallada de los principios de la misma. Los diagramas de ASD se registraron en el difractómetro ID31 de las Instalaciones Europeas de Radiación Sincrotrón (ESRF) ubicadas en Grenoble (Francia). Se recogieron datos en el intervalo  $2\theta$  0-35° en modo de barrido continuo con un paso de 0.002 usando tres longitudes de onda diferentes:  $\lambda_1 = 0.3185$  Å,  $\lambda_2 = 0.3187$  Å y  $\lambda_3 = 0.3542$  Å. Las muestras se dispusieron en un capilar de borosilicato de 0.4 mm de diámetro que se giró a 50 Hz durante la medida. Los tres diagramas registrados para cada muestra se analizaron de forma simultánea usando el software TOPAS<sup>9</sup> asistido por JEdit.<sup>10,11</sup> Se refinaron los siguientes parámetros: coeficientes de background, error del cero, factores de escala, parámetros de la celda unidad, parámetros de desplazamiento atómico isotrópico, posiciones atómicas de los elementos lantánidos y ocupación de cada sitio de tierra rara por La y Eu. Siguiendo la misma estrategia que en el caso del análisis del diagrama de SPD, se emplearon tanto el modelo de Stephens<sup>12</sup> como el de cuerpos rígidos flexibles para describir, respectivamente, la forma de las reflexiones y las unidades [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup>.

### **3.2.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si bajo giro en el ángulo mágico (MAS NMR)**

Se empleó esta técnica para analizar el entorno inmediato de los núcleos de Si en la fase A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El espectro de la muestra se registró en el espectrómetro Bruker modelo Avance III WB 600 MHz descrito en el capítulo “Materiales y Métodos”

de la presente Tesis Doctoral. En dicho capítulo se encuentran asimismo los parámetros de adquisición empleados.

### 3.2.3.- Medidas de fotoluminiscencia

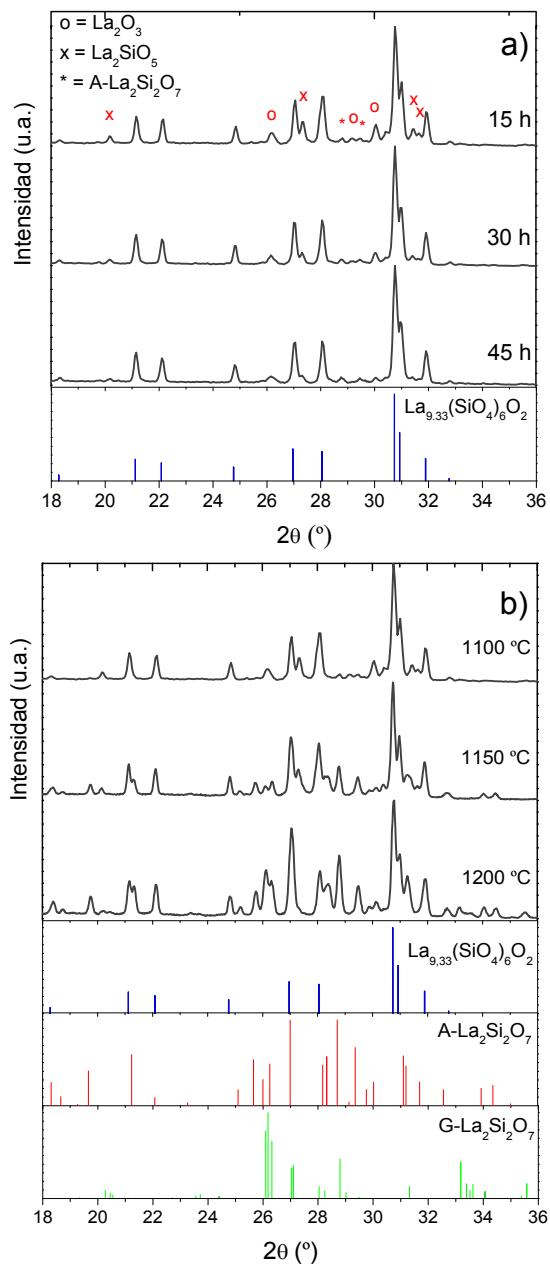
Los espectros de excitación y emisión de los fósforos  $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$  se registraron sobre las muestras en polvo en un fluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog3. A partir de los espectros de emisión se calcularon las coordenadas cromáticas de cada una de las composiciones considerando un observador situado a 2°. En el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral se puede encontrar una descripción detallada del término “coordenadas cromáticas” (pág 23). La dinámica de la luminiscencia se investigó mediante excitación a 266 nm, correspondiente al cuarto armónico de un láser pulsado Nd:YAG, como se describe en la sección “Materiales y Métodos” de esta Tesis.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

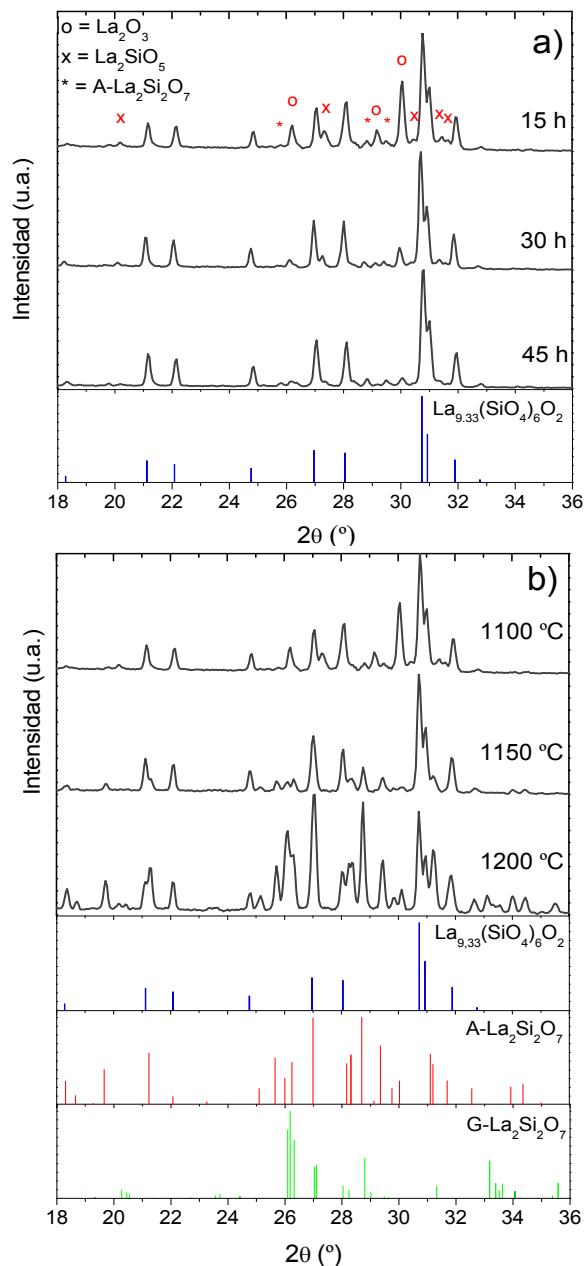
### 4.1.- Resultados correspondientes al empleo de las rutas de síntesis sol-gel (SG) y estado sólido (SS) para la obtención de $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

El diagrama de XRD del producto resultante de la calcinación a 1100 °C durante 15 horas del xerogel con estequiometría  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  obtenido mediante SG se muestra en la parte superior de la Figura 1a. El diagrama muestra como fase principal el oxipatito de lantano ( $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , PDF 00-049-0443), y como fases minoritarias  $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 01-072-2456), oxiortosilicato de lantano ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , PDF 00-040-0234) y óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , PDF 01-076-7398). Calcinaciones durante tiempos superiores (diagramas intermedio e inferior de la Figura 1a) sólo produjeron la desaparición completa de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  y, parcialmente, de  $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , quedando casi exclusivamente  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  como producto de reacción. Por otra parte, el aumento de la temperatura de calcinación hasta 1150 °C y 1200 °C (Figura 1b) produjo un aumento en el contenido de la fase  $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en ambos casos, aunque ya a 1200 °C comenzó a formarse el polimorfo de alta

temperatura, G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Por lo tanto, el método SG no fue adecuado para la síntesis de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Figura 1:** Porciones representativas de los diagramas de XRD de las muestras obtenidas mediante el método SG (a) variando el tiempo de calcinación a 1100 °C y b) variando la temperatura de calcinación durante un tiempo fijo de 48 h.



**Figura 2:** Porciones representativas de los diagramas de XRD de las muestras obtenidas mediante el método SS (a) variando el tiempo de calcinación a 1100 °C y b) variando la temperatura de calcinación durante un tiempo fijo de 48 h.

Los resultados correspondientes al empleo de la ruta SS se muestran en la Figura 2a, donde se han representado los diagramas de XRD de los productos obtenidos

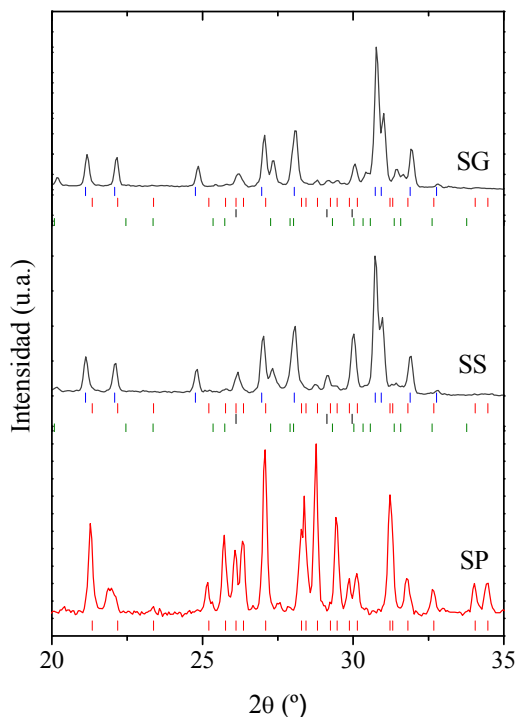
tras calcinar a 1100 °C y tiempos crecientes las pastillas de SiO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El diagrama de XRD de la muestra calcinada durante 15 horas indica la formación de La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> como fase mayoritaria, junto con pequeñas cantidades de La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, es posible observar reflexiones de baja intensidad correspondientes a A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El aumento del tiempo de calcinación no produjo cambios apreciables en los diagramas de XRD, exceptuando la desaparición progresiva de las fases La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Por otra parte, el aumento de la temperatura de calcinación a 1150 °C y 1200 °C (Figura 2b) conduce a la formación simultánea de las fases A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, aunque el compuesto La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> continúa siendo la fase principal a ambas temperaturas. Por lo tanto, la ruta SS tampoco fue adecuada para la obtención de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como único producto de reacción.

El fracaso de ambos métodos podría estar relacionado con el hecho de que el polimorfo A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es estable a temperaturas inferiores a ~1250 °C, según indica el diagrama de Felsche.<sup>13</sup> Este hecho limita considerablemente el intervalo de calcinación a temperaturas relativamente bajas, de manera que a estas temperaturas la cinética de formación del silicato es lenta y se favorece la formación de otros productos. Con el fin de favorecer la cinética del proceso sería necesario calcinar a temperaturas más elevadas, las cuales se encuentran ya fuera del intervalo de estabilidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, y favorecerían la cristalización de G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Una alternativa al aumento de la temperatura para acelerar la velocidad de formación de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sería favorecer los procesos de difusión iónica mediante el aumento del grado de mezclado de los precursores hasta el nivel molecular. Precisamente ésta es una de las ventajas que presenta el método SP, que no ha sido aún aplicado a la síntesis de compuestos del tipo RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y cuyos resultados se muestran a continuación.

#### 4.2.- Síntesis de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mediante pirólisis de aerosoles (SP)

Un aerosol formado por la mezcla de precursores de La y Si obtenido según se describe en la sección “Técnicas Experimentales” de este capítulo, se hizo pasar por el dispositivo SP y el polvo resultante se calcinó, tras molienda en mortero de ágata, a 1100 °C durante 15 horas. En la Figura 3 se muestra el diagrama de XRD de la muestra comparado con los obtenidos a partir de las rutas SS y SG bajo las mismas condiciones experimentales de calcinación.



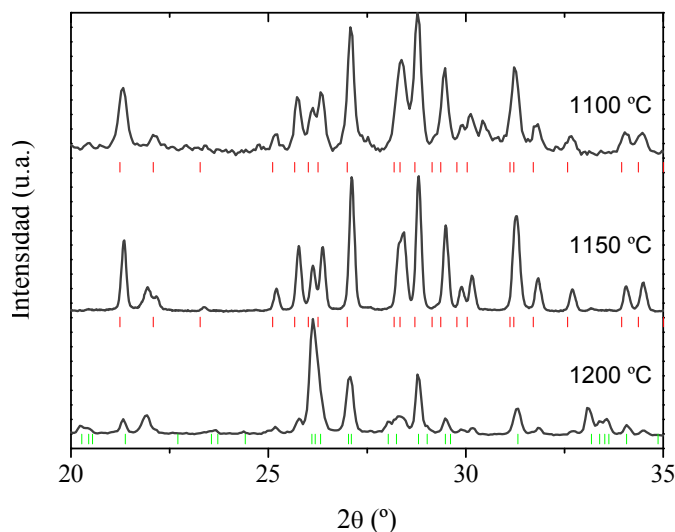
**Figura 3:** Porciones representativas de los diagramas de XRD de las muestras obtenidas siguiendo distintas rutas de síntesis y calcinadas a 1100 °C durante 15 h. Reflexiones correspondientes a los patrones PDF de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (marcas negras), La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (marcas verdes), La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (marcas azules), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (marcas rojas).

El diagrama de difracción de la muestra obtenida por SP demuestra que el uso de dicho método de síntesis permite obtener un polvo cristalino de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como único producto de reacción. Una explicación posible para el resultado observado es que la ruta SP promueve un alto grado de mezclado por parte de los precursores a



nivel molecular, lo cual favorece los procesos de difusión requeridos para la cristalización de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Se analizó asimismo el efecto que ejerce el aumento de la temperatura sobre el proceso de cristalización (Figura 4).



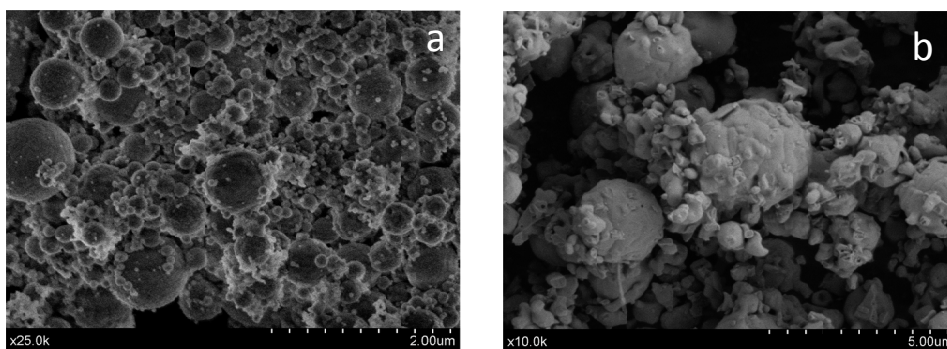
**Figura 4.** Porciones representativas de los diagramas de XRD de los productos obtenidos mediante SP calcinados a distintas temperaturas durante un tiempo fijo de 48 h. Las marcas rojas hacen referencia al patrón PDF de la fase A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 01-072-2456), mientras que las marcas verdes se refieren al PDF de la fase G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 01-082-0729).

Como se deduce del estrechamiento de las reflexiones del diagrama de XRD de la muestra calcinada a 1150 °C durante 45 horas con respecto al de 1100 °C, el aumento de temperatura produce un incremento en el grado de cristalización de la fase A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, como era de esperar. No obstante, la calcinación a una temperatura superior (1200 °C) produjo la transición al polimorfo de alta temperatura, G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

#### 4.3.- Análisis microestructural del polvo de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtenido mediante SP

Una vez demostrada la validez de la ruta de SP para la obtención de un polvo puro de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se llevó a cabo un análisis microestructural de la muestra antes y

después de la calcinación a 1150 °C. La micrografía SEM de la muestra inicial (Figura 5a) muestra que el polvo inicial está compuesto por partículas esféricas densas, como cabría esperar. Debemos recordar que en el método SP las gotas de disolución se comportan como reactores independientes ocurriendo una precipitación volumétrica de los precursores durante la evaporación de los disolventes en los hornos tubulares, generando partículas esféricas en dicho proceso. La distribución de tamaños es bastante heterogénea debido a que el spray fue generado mediante un nebulizador neumático, el cual suele producir una distribución muy amplia de tamaños de gota (principalmente debido a fenómenos de coalescencia). En la Figura 5b aparece la morfología adoptada tras calentar la muestra a 1150 °C durante 45 horas. La morfología esférica inicial de las partículas se mantiene sustancialmente tras la calcinación, aunque se observa cierto grado de sinterización, principalmente en las partículas de menor tamaño.



**Figura 5:** Micrografía SEM del polvo de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crudo (a) y calcinada a 1150 °C durante 45 horas (b) sintetizadas.

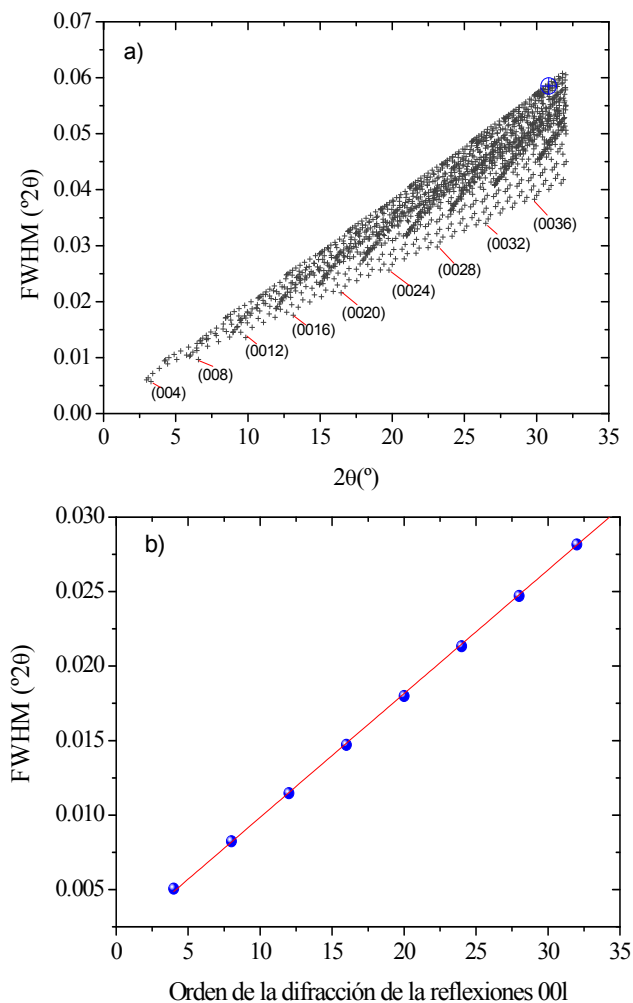
#### 4.4.- Descripción de la estructura cristalina de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mediante SPD

La muestra obtenida mediante SP y calcinada a 1150 °C durante 45 horas fue subsiguientemente caracterizada tanto a largo como a corto alcance por medio de difracción de radiación sincrotrón (SPD) así como mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (MAS-NMR) de <sup>29</sup>Si, con objeto de describir tanto la

estructura cristalina del compuesto A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como de analizar el entorno local del Si en dicha fase.

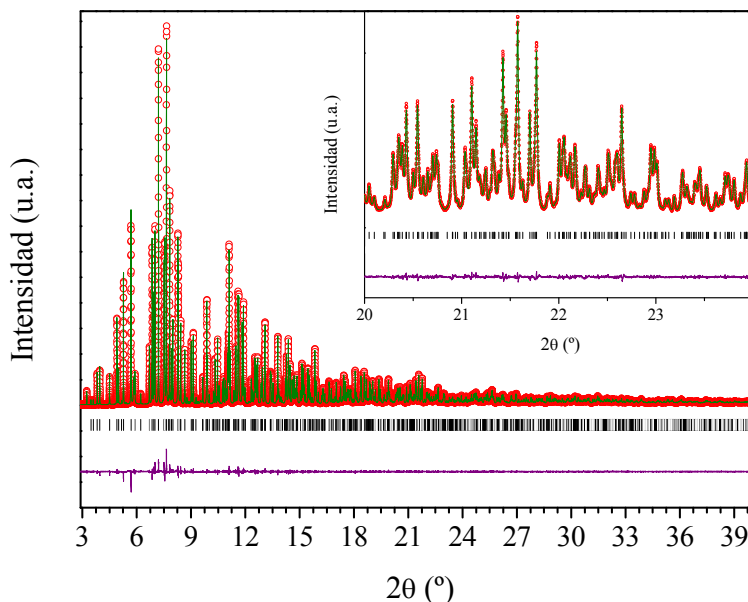
En primer lugar, la estructura cristalina de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se refinó a partir de los datos de SPD usando el método de Rietveld,<sup>14</sup> como se describió en la sección experimental de este capítulo. El compuesto A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es isoestructural con A-Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y fueron los parámetros cristalográficos de este último, publicados por Felsche,<sup>13</sup> los que se tomaron como parámetros iniciales para el refinamiento de la estructura del compuesto de lantano. El empleo de la función Voigt convencional para la descripción del perfil de los picos de difracción no produjo resultados favorables durante el refinamiento debido a la existencia de un ensanchamiento anisotrópico evidente de las distintas reflexiones. La Figura 6a muestra la anchura a media altura (FWHM) del conjunto de reflexiones del diagrama de SPD de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en función del ángulo 2θ, donde queda patente dicho ensanchamiento anisotrópico, con las reflexiones de la familia (00l) mucho más agudas que el resto.

Existen muchas situaciones en las que los valores de FWHM de reflexiones muy cercanas en 2θ son marcadamente diferentes. Este efecto puede estar causado, en principio, por una distribución anisotrópica de tamaños de cristalitos, por la presencia de defectos de apilamiento o por una distribución anisotrópica de tensiones en los cristalitos. En este último caso se espera que el valor de FWHM de las reflexiones aumente linealmente con el orden de difracción, y esto es, precisamente, lo que se observa en la Figura 6b, donde se han representado los valores observados de FWHM de las reflexiones de la familia (00l) frente al orden de difracción. La anisotropía en los perfiles de difracción se observa con frecuencia en los diagramas de SPD e incluso en los de XRD de materiales con simetría diferente a la cúbica.<sup>15</sup> Como se verá más adelante, la celda unidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se caracteriza por ser muy elongada a lo largo del eje cristalográfico *c*, siendo la relación tetragonal  $c/a \sim 4$ .



**Figura 6:** a) Valores de FWHM de las reflexiones observadas en el diagrama de difracción SPD de la muestra A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en función de su posición 2θ(°). b) Valores de FWHM para las reflexiones 00l en función del orden de difracción ( $R^2 = 0.997$ ).

Por lo tanto, es probable que los límites de los dominios cristalinos exhibidos por esta fase tetragonal contribuyan a una distribución anisotrópica de las microtensiones. Este hecho nos llevó al empleo del modelo de Stephens<sup>12</sup> (que considera el caso de una distribución de microtensiones) junto con una función Voigt, para describir la forma de los picos de difracción, obteniéndose resultados muy satisfactorios en el ajuste.



**Figura 7:** Diagrama de SPD experimental (círculos), calculado (línea verde) y curva diferencia (línea de fondo) para el compuestos A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La zona de 20-35° (2θ) se da ampliada.  $R_{wp} = 3.80 \%$ ,  $R_p = 3.05 \%$ ,  $\chi^2 = 2.22$ .

La Figura 7 muestra los diagramas de SPD experimental y ajustado mediante Rietveld siguiendo la metodología explicada en el párrafo anterior, así como la diferencia entre ellos. Puede observarse como, efectivamente, el uso del modelo de Stephens permitió una correcta descripción del perfil de difracción, en contraposición con los resultados obtenidos mediante el empleo de otras funciones. Todas las reflexiones pudieron ser ajustadas tomando como base una celda unidad tetragonal con grupo espacial de simetría  $P4_1$ . Las Tablas 1, 2, 3 y 4 muestran, respectivamente, las coordenadas atómicas obtenidas tras el refinamiento, los valores de los desplazamientos atómicos anisotrópicos y los principales valores de distancias y ángulos de los enlaces presentes en la celda unidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Tabla 1:** Parámetros cristalográficos (símbolo Wyckoff, posiciones atómicas y factor de ocupación del sitio) correspondientes a la estructura A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtenidos mediante SPD a temperatura ambiente. Grupo Espacial de Simetría:  $P4_1$ ; parámetros de la celda unidad:  $a = 6.83565(1)$  Å,  $c = 24.84133(1)$  Å.

Átomo	Sitio	$x$	$y$	$z$	Ocupación
La1	4a	0.75164(4)	0.31106(4)	0	1
La2	4a	0.52063(3)	0.17354(5)	0.14940(3)	1
La3	4a	0.33193(3)	0.92274(4)	0.00114(2)	1
La4	4a	0.11461(7)	0.77110(5)	0.14194(2)	1
Si1	4a	0.8448(2)	0.7738(2)	0.01789(4)	1
Si2	4a	0.59908(7)	0.7075(4)	0.11460(8)	1
Si3	4a	0.2557(2)	0.3817(3)	0.02569(4)	1
Si4	4a	0.0034(2)	0.3024(2)	0.12211(3)	1
O1	4a	0.8901(2)	0.6285(2)	-0.03243(5)	1
O2	4a	0.7141(4)	0.9512(2)	-0.00697(7)	1
O3	4a	1.0348(2)	0.8535(4)	0.04927(8)	1
O4	4a	0.7161(3)	0.6399(4)	0.0596(1)	1
O5	4a	0.4895(4)	0.5274(7)	0.1430(1)	1
O6	4a	0.4292(4)	0.8640(6)	0.0957(1)	1
O7	4a	0.7438(2)	0.8265(4)	0.15427(7)	1
O8	4a	0.3303(5)	0.5707(3)	-0.0066(1)	1
O9	4a	0.4369(2)	0.2398(3)	0.04463(9)	1
O10	4a	0.1188(2)	0.2499(4)	-0.01578(9)	1
O11	4a	0.1219(5)	0.4398(6)	0.0780(2)	1
O12	4a	-0.0463(3)	0.4621(6)	0.16842(8)	1
O13	4a	0.1501(6)	0.1418(2)	0.1499(1)	1
O14	4a	-0.1902(4)	0.2135(5)	0.09276(7)	1

**Tabla 2:** Desplazamientos térmicos anisotrópicos (en Å<sup>2</sup>) correspondientes a la estructura A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtenidos a partir del refinamiento estructural del diagrama de SPD del compuesto.

Átomo	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
La1	0.0095(1)	0.0062(1)	0.00726(6)	-0.0021(2)	0.0036(1)	-0.0007(1)
La2	0.0056(1)	0.0055(2)	0.0065(2)	-0.0005(1)	0.0015(1)	-0.0007(1)
La3	0.0064(2)	0.0058(1)	0.0049(2)	-0.0016(1)	0.00030(5)	0.0005(1)
La4	0.0065(1)	0.0077(2)	0.0047(1)	-0.0020(1)	0.0012(1)	0.0006(2)
Si1	0.010(1)	0.0035(6)	0.0000(4)	-0.0015(7)	0.0021(4)	-0.0025(6)
Si2	0.0055(8)	0.0026(6)	0.0090(6)	-0.0033(7)	0.0008(9)	-0.0038(8)
Si3	0.0042(9)	0.0052(3)	0.0056(7)	0.0017(4)	-0.0006(6)	-0.0032(2)
Si4	0.0039(9)	0.0055(3)	0.0041(3)	0.0031(9)	0.0006(9)	0.0008(8)
O1	0.012(3)	0.004(2)	0.030(3)	-0.007(1)	0.007(3)	0.0162(9)
O2	0.011(2)	0.008(2)	0.0000(5)	0.0057(9)	-0.003(1)	0.001(1)
O3	0.007(1)	0.0000(8)	0.003(1)	0.005(1)	-0.0015(7)	0.0038(9)
O4	0.003(2)	0.00000(9)	0.025(1)	-0.0001(6)	-0.0153(9)	0.008(1)
O5	0.007(2)	0.015(3)	0.009(2)	0.024(3)	0.006(1)	0.011(2)
O6	0.0000(4)	0.005(3)	0.0126(8)	0.007(2)	0.003(1)	-0.011(2)
O7	0.003(2)	0.002(2)	0.00000(0)	0.015(2)	-0.005(1)	-0.0046(7)
O8	0.0000(2)	0.025(3)	0.0000(6)	0.000(2)	-0.012(1)	-0.012(2)
O9	0.009(2)	0.009(2)	0.0000(7)	-0.003(2)	-0.004(1)	-0.005(1)
O10	0.005(2)	0.021(2)	0.004(1)	0.006(2)	0.004(2)	-0.000(2)
O11	0.005(2)	0.0000(5)	0.017(2)	0.005(1)	-0.006(1)	0.000(1)
O12	0.009(2)	0.004(2)	0.0084(6)	0.001(1)	0.003(2)	0.010(2)
O13	0.0016(5)	0.015(1)	0.005(1)	0.001(1)	0.006(1)	0.003(1)
O14	0.03(3)	0.0000(5)	0.007(1)	0.004(2)	0.005(1)	0.009(1)

**Tabla 3:** Principales distancias La-O en la estructura A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtenidas a partir del refinamiento estructural del diagrama de SPD del compuesto.

Distancias La-O (Å)							
La1-O14	2.431(2)	La2-O5	2.434(5)	La3-O12	2.393(2)	La4-O3	2.432(2)
La1-O7	2.461(2)	La2-O14	2.441(2)	La3-O3	2.404(2)	La4-O12	2.471(4)
La1-O9	2.469(2)	La2-O13	2.542(4)	La3-O8	2.414(2)	La4-O6	2.519(3)
La1-O2	2.479(2)	La2-O6	2.578(4)	La3-O6	2.475(3)	La4-O13	2.554(2)
La1-O1	2.501(2)	La2-O8	2.644(3)	La3-O9	2.526(2)	La4-O2	2.581(2)
La1-O10	2.575(2)	La2-O10	2.651(2)	La3-O2	2.627(3)	La4-O7	2.581(2)
La1-O4	2.703(3)	La2-O9	2.703(2)	La3-O10	2.702(3)	La4-O1	2.697(1)
		La2-O1	2.768(2)	La3-O13	2.872(3)	La4-O11	2.767(4)
		La2-O7	2.823(3)			La4-O5	3.056(4)

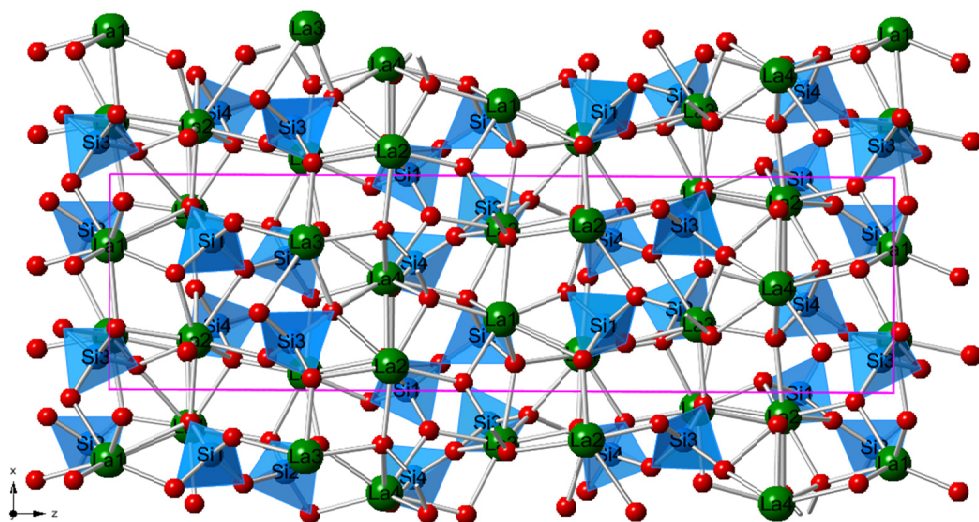
**Tabla 4:** Principales ángulos en la estructura A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtenidos mediante SPD.

Ángulos Si-O (°)							
O3-Si1-O1	115.1	05-Si2-O7	113.8	O8-Si3-O11	112.2	O12-Si4-O14	113.5
O3-Si1-O2	112.0	05-Si2-O6	107.1	O8-Si3-O9	112.3	O12-Si4-O13	106.2
O3-Si1-O4	108.4	05-Si2-O4	112.1	O8-Si3-O10	107.8	O12-Si4-O11	101.0
O1-Si1-O2	105.5	07-Si2-O6	106.2	O11-Si3-O9	109.7	O14-Si4-O13	115.9
O1-Si1-O4	104.3	07-Si1-O4	110.4	O11-Si3-O10	108.0	O14-Si4-O11	108.2
O2-Si1-O4	111.2	06-Si1-O4	106.8	Si9-O11-O10	106.4	O13-Si4-O11	111.1
Si1-O4-Si2	128.6			Si3-O11-Si4	131.4		

Los valores de las tablas anteriores se emplearon para dibujar la estructura de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en la Figura 8. La celda unidad se caracteriza por contener 8 fórmulas unidad ( $Z = 8$ ), y 4 sitios cristalográficos tanto para los átomos de La como para los de Si. Cabe indicar que ninguno de los sitios cristalográficos presentes en la estructura es centrosimétrico, como se infiere de la nomenclatura de sus posiciones de Wyckoff. Las unidades  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  se posicionan de manera aislada dentro de la estructura generando 4 láminas diferentes, las cuales se disponen perpendicularmente a la dirección  $[001]$  y se relacionan unas con otras a través de un eje de rotación de  $90^\circ$  mediante un eje helicoidal cristalográfico  $4_1$ . El valor del ángulo SiOSi de cada unidad diédrica  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  es de  $128.6(1)^\circ$  (Si1-O-Si2) y  $131.4(1)^\circ$  (Si3-O-Si4). Los átomos de La poseen simetría puntual  $C_1$  y están



acoplados a ambos lados de las láminas, proporcionando un punto de conexión entre láminas adyacentes. Por otro lado, el número de coordinación que exhibe cada La es bastante irregular, estando el La<sub>2</sub> y el La<sub>4</sub> coordinados por 9 átomos de oxígenos, mientras que el La<sub>1</sub> y el La<sub>3</sub> están coordinados por 7 y 8 oxígenos, respectivamente.

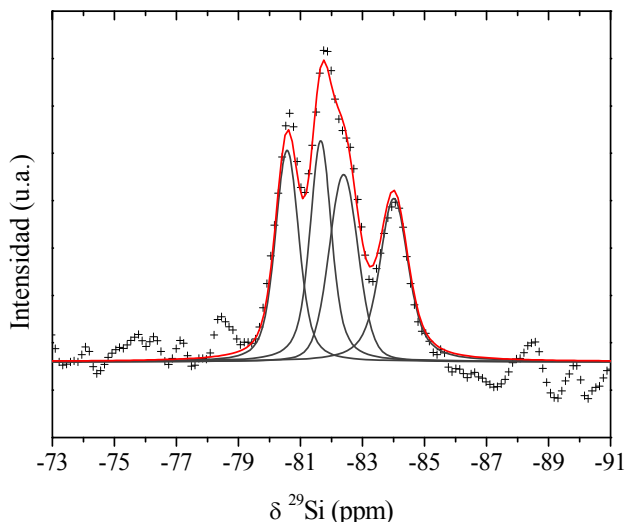


**Figura 8:** Vista de la estructura refinada de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a lo largo de la dirección [010]. La celda unidad se ha incluido en color magenta.

#### 4.5.- Estudio del entorno local del silicio en la estructura de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mediante MAS-NMR de <sup>29</sup>Si

Una vez realizada la caracterización a largo alcance de la muestra mediante difracción, se procedió a analizar el entorno local del Si en la estructura de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> registrando el espectro de MAS NMR de <sup>29</sup>Si de la muestra. La información estructural a corto alcance así obtenida permitirá llevar a cabo un estudio comparativo con otras fases de la familia de compuestos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> analizados con anterioridad en la bibliografía por otros autores. La Figura 9 muestra el espectro de <sup>29</sup>Si MAS NMR obtenido para A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El espectro exhibe claramente tres máximos que abarcan el intervalo de frecuencias desde -80

ppm hasta -84 ppm. Dicho intervalo es característico de los entornos de Si tipo  $Q^1$ ,<sup>16</sup> correspondientes a unidades  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  típicas de la estructura pirosilicato.



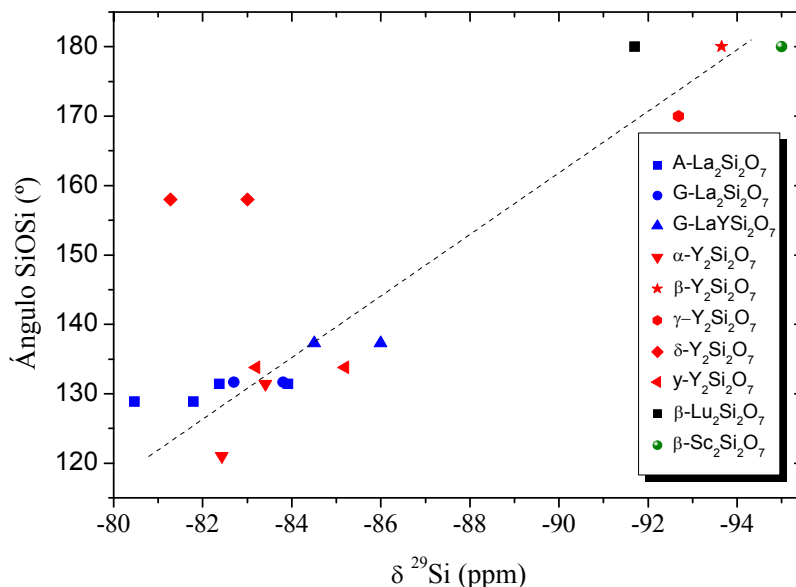
**Figura 9:** Espectro experimental (cruces), simulado (trazo continuo rojo) y contribuciones individuales (trazo continuo gris) de MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$  correspondiente a  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Además, la banda central presenta una asimetría hacia bajas frecuencias, de manera que el espectro puede simularse mediante 4 resonancias de Si, mostrando cada una de ellas un área bajo la curva muy similar (los parámetros del ajuste se muestran en la Tabla 5). La simulación está en buen acuerdo con los datos obtenidos por difracción, que indicaron la presencia de 4 sitios cristalográficos de Si igualmente poblados en la celda unidad. El presente estudio muestra, por primera vez en la bibliografía, el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la estructura  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>17</sup>

**Tabla 5:** Valores de desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$ , anchura a media altura (FWHM) y área bajo las curva obtenidos para las diferentes contribuciones resultantes de la simulación del espectro de MAS NMR  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

$\delta ^{29}\text{Si}$ (ppm)	FWHM (Hz)	Área bajo la curva
-80.5	106	25.1
-81.8	96	24.8
-82.4	130	25.0
-83.9	130	24.9

Con objeto de asignar cada resonancia individual al sitio cristalográfico correspondiente de Si en la celda unidad de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, se recurrió al análisis de las frecuencias de resonancia del Si en otros polimorfos de RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La Figura 10 muestra los valores de desplazamiento químico de <sup>29</sup>Si descritos en la bibliografía para distintos polimorfos de compuestos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Y,<sup>18,19</sup> La,<sup>20</sup> LaY,<sup>20</sup> Sc<sup>21</sup> y Lu<sup>22</sup>) frente a los correspondientes valores de los ángulos SiOSi de la unidad diédrica. Dichos ángulos se tomaron de las siguientes referencias bibliográficas: β-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>23</sup> γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>24</sup> δ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>25</sup> γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>26</sup> G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>27</sup> β-Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>28</sup> G-La<sub>1.0</sub>Y<sub>1.0</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>20</sup> y β-Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.<sup>29</sup> Se puede observar que, a excepción de los datos correspondientes a δ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, todos los compuestos muestran valores de desplazamientos químicos de <sup>29</sup>Si que se desplazan hacia frecuencias más bajas (valores de ppm más negativos) a medida que aumenta el valor del ángulo SiOSi. Tomando como base esta tendencia y teniendo en cuenta los valores de los ángulos SiOSi calculados en la sección anterior, parece razonable sugerir que las señales que aparecen a mayores frecuencias en el espectro de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (-83.9 ppm y -82.4 ppm) pueden ser asociadas a los núcleos de Si presentes en la unidad diédrica cuyo ángulo SiOSi es 128.6°. Por otro lado, las frecuencias más bajas (-81.8 ppm y -80.5 ppm) pueden asignarse a los núcleos de Si de la unidad diédrica cuyo ángulo es 131.4°. Estos valores se han incluido en la Figura 10, observándose un ajuste adecuado de los mismos a la línea que trazaban el resto de compuestos RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, lo cual da validez a nuestra asignación de desplazamientos químicos para cada unidad diédrica de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. No obstante, debe tenerse en cuenta que, aunque los ángulos SiOSi parecen ser el principal factor que gobierna los valores de frecuencia de resonancia de <sup>29</sup>Si, existen otros factores, como la naturaleza del catión de RE, que influyen notablemente en el valor de dicha frecuencia. Este último efecto se aprecia claramente en la Figura 10 para los distintos compuestos de tipo β-RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que, a pesar de presentar todos los mismos ángulos SiOSi (180°), muestran valores bien diferenciados de frecuencia de resonancia de <sup>29</sup>Si.



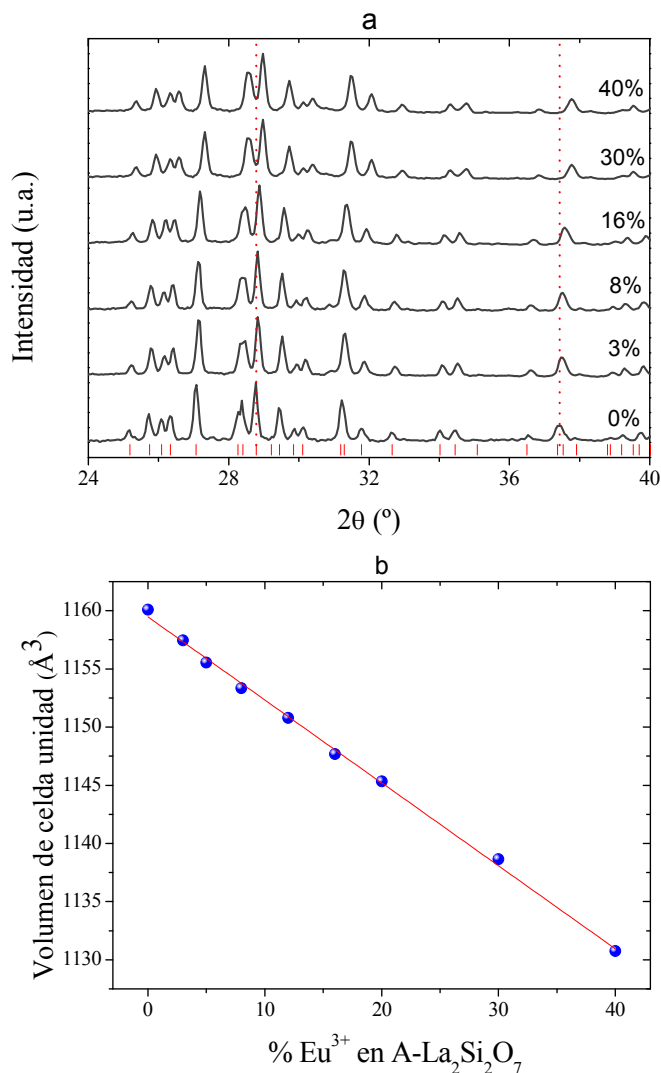
**Figura 10:** Representación de los desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  reportados en la bibliografía para los disilicatos de RE indicados frente a los valores de los ángulos SiOSi de la unidad  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . También se han incluido los valores obtenidos en el presente trabajo para A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La línea discontinua es una guía para facilitar la visión de la evolución de los distintos valores.

#### 4.6.- Síntesis y estudio estructural del sistema A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : $x\text{Eu}^{3+}$

El método SP empleado para obtener el compuesto A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fue usado también con éxito para sintetizar diferentes muestras de A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dopado con 3%, 5%, 8%, 12%, 16%, 20%, 30% y 40% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ . La nomenclatura que se empleará para dichas muestras es A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : $x\%\text{Eu}^{3+}$ , donde  $x$  es el % molar de  $\text{Eu}^{3+}$  en A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

##### 4.6.1.- Estudio de las fases cristalinas en el sistema A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : $x\text{Eu}^{3+}$ mediante XRD

Los diagramas de XRD de los compuestos A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : $x\%\text{Eu}^{3+}$  sintetizados (Figura 11a) son muy similares entre sí y a su vez al del miembro puro A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La única diferencia apreciable entre ellos es la posición de las reflexiones, que se desplaza hacia valores de ángulo  $2\theta$  (°) mayores a medida que aumenta el contenido en  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 11:** a) Porción representativa de los diagramas de XRD de diferentes composiciones del sistema A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>. En la parte inferior se han incluido las reflexiones del patrón PDF 01-072-2456 correspondiente a A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, además de líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las reflexiones con la composición. b) Evolución del volumen de celda unidad en función del contenido en Eu<sup>3+</sup>. La línea roja es el ajuste lineal mediante mínimos cuadrados de los puntos experimentales (factor de ajuste  $R^2 = 0.998$ ).

Este hecho es consistente con el menor valor de radio iónico de Eu<sup>3+</sup> comparado con el de La<sup>3+</sup> para cualquier número de coordinación,<sup>30</sup> lo cual genera una

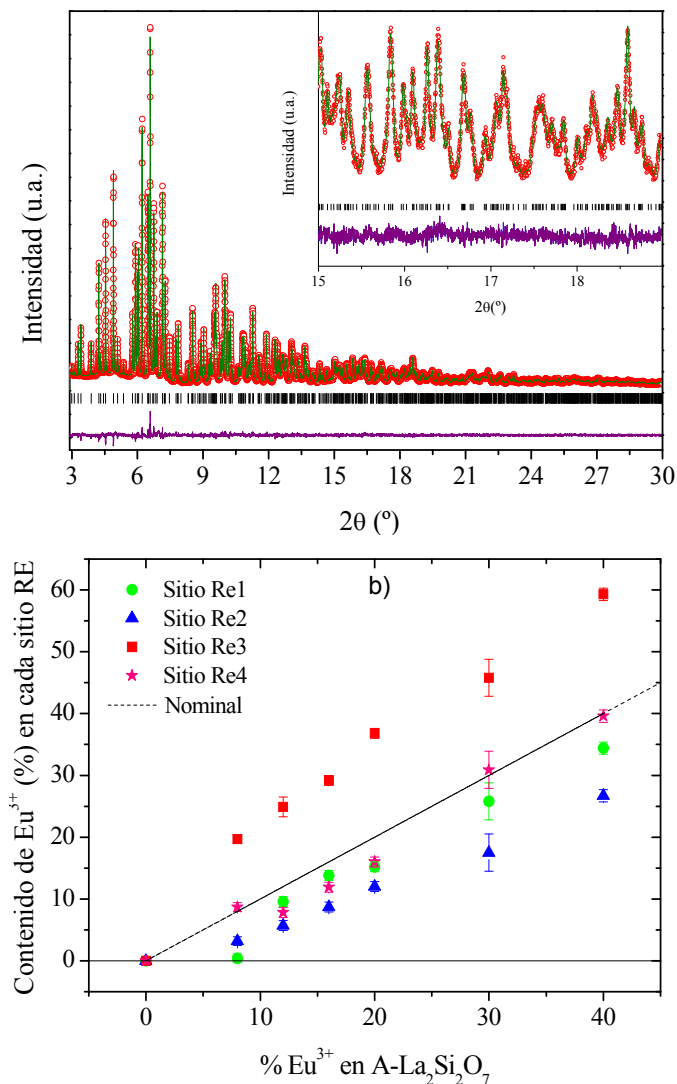
disminución progresiva en las dimensiones de la celda unidad con el aumento del contenido en  $\text{Eu}^{3+}$ . Dichas dimensiones se calcularon aplicando el método Le Bail<sup>8</sup> y el programa TOPAS<sup>9</sup> a cada uno de los diagramas de XRD. Se tomaron como parámetros de celda unidad iniciales aquellos obtenidos durante el refinamiento estructural de  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mostrado en la sección anterior. La Figura 11b muestra el volumen de celda unidad en función del contenido en  $\text{Eu}^{3+}$ . Se observa un claro descenso lineal del volumen en todo el intervalo composicional estudiado (0-40%  $\text{Eu}^{3+}$ ). Por lo tanto, el sistema no experimenta transiciones de fase en el intervalo composicional estudiado sino que forma una disolución sólida ideal cumpliendo fielmente la ley de Vegard.<sup>31</sup>

#### 4.6.2.- Estudio del mecanismo de sustitución de $\text{La}^{3+}$ por $\text{Eu}^{3+}$ en $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$ mediante difracción anómala de radiación sincrotrón de alta resolución

Como se ha indicado en la sección 4.4 del presente capítulo, la celda unidad del compuesto  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  contiene cuatro sitios cristalográficos diferentes de La. Una vez conocida la formación de una disolución sólida de  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a lo largo del intervalo de composiciones estudiado, se procede a continuación a determinar el mecanismo de sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$  en dichos sitios cristalográficos. Dada la similitud de los factores de dispersión de rayos X de los elementos La y Eu,<sup>32</sup> no es posible elucidar, mediante el empleo de técnicas convencionales de difracción, dicho mecanismo. Por ello se recurrió a la difracción anómala de radiación sincrotrón (ASD), que permite diferenciar elementos que presentan factores de dispersión de rayos X similares. El lector puede encontrar, en el capítulo de “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral, una descripción detallada de dicha técnica. Las medidas se llevaron a cabo en el sincrotrón ESRF de Grenoble y se registraron diagramas de ASD a tres longitudes de onda distintas, como se detalla en la sección Experimental de este capítulo, para los compuestos  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  con  $x = 8, 12, 16, 20, 30$ , y 40% de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Los tres diagramas ASD obtenidos para cada composición se analizaron simultáneamente mediante el método Rietveld usando el grupo espacial  $P4_1$  y empleándose como parámetros de celda unidad los calculados para cada composición por el método Le Bail<sup>8</sup> en la sección 4.6.1. Los parámetros refinados fueron: coeficientes de background, error del cero, factores de escala, parámetros de la celda unidad, parámetros de desplazamiento atómico isotrópico, posiciones atómicas de los elementos lantánidos y ocupación de cada sitio de tierra rara por La y Eu. Como en el caso del refinamiento del compuesto puro A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fue necesario el uso del modelo de Stephens<sup>12</sup> así como la implementación de dos modelos de cuerpo rígido flexible para cada una de las unidades diédricas [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> para describirlas adecuadamente. Las distancias Si-O puente así como los ángulos Si-O-Si se refinaron junto con los parámetros rotacionales y traslacionales de estos cuerpos rígidos. A modo de ejemplo, la Figura 12a muestra tanto el diagrama experimental como el ajuste obtenido para la muestra A-La<sub>1.20</sub>Eu<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (40% Eu<sup>3+</sup>) registrado a una longitud de onda  $\lambda = 0.3187$  Å. Se puede observar que todas las reflexiones pudieron ajustarse en base a una celda tetragonal con un grupo espacial de simetría  $P4_1$ .

La Figura 12b muestra la ocupación, por los iones Eu<sup>3+</sup>, de cada uno de los cuatro sitios cristalográficos de RE de la celda unidad de A-(La,Eu)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> frente al contenido en Eu<sup>3+</sup>. La figura muestra una preferencia clara del Eu por los sitios RE3, lo que pone de manifiesto que el mecanismo de sustitución de La<sup>3+</sup> por Eu<sup>3+</sup> no obedece a una distribución homogénea. Dicha preferencia puede explicarse por el hecho de que en el miembro final A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> las distancias promedio de los 7 oxígenos más próximos al La en el poliedro La3-O son más cortas que dichas distancias en el resto de poliedros La-O (ver Tabla 3), de manera que el Eu<sup>3+</sup>, que es más pequeño que el La<sup>3+</sup>, prefiere alojarse en un poliedro que le proporcione oxígenos más próximos para lograr una mayor estabilidad. Sin embargo, si este fuera el único factor que gobernara la distribución La/Eu, se esperaría una ocupación preferente del sitio RE1 sobre el sitio RE4, y este hecho no se observa.



**Figura 12:** a) Diagrama ASD experimental (círculos) y calculado (línea continua verde) para el compuesto LaEu40 registrado a  $\lambda=0.3187$  Å. El ajuste ha sido llevado a cabo simultáneamente con los diagramas registrados a  $\lambda=0.3542$  Å y  $\lambda=0.3185$  Å. Grupo espacial  $P4_1$ ,  $a = 6.77798(4)$ ,  $c = 24.6762(1)$ .  $R_{wp} = 5.835$  %,  $R_p = 4.15$  %  $\chi^2 = 1.26$ . b) Cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$  presente en cada uno de los 4 sitios cristalográficos vs. cantidad nominal de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Por tanto, además de la diferencia en tamaño de los cationes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  deben existir otras fuerzas conductoras que llevan a los cationes a ocupar determinados sitios cristalográficos para minimizar la energía total del sistema.

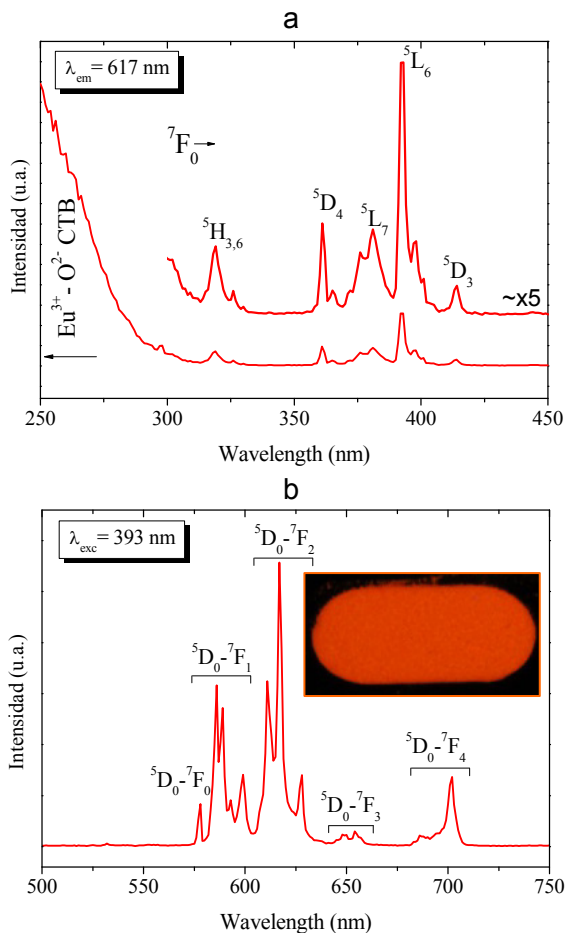


## 4.7.- Propiedades luminiscentes del sistema A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>

### 4.7.1.- Espectros de excitación y emisión. Coordenadas cromáticas

Las propiedades luminiscentes de cada uno de los miembros del sistema A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup> (x =3%, 5%, 8%, 12%, 16%, 20%, 30% y 40%) fueron evaluadas a partir de sus correspondientes espectros de excitación y emisión. En la Figura 13a se muestra el espectro de excitación registrado para el fósforo A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:3%Eu<sup>3+</sup> monitorizando la emisión característica del Eu<sup>3+</sup> a 617 nm. El espectro muestra una banda ancha e incompleta a longitudes de ondas inferiores a 300 nm que se denomina banda de transferencia de carga (CTB, del inglés charge transfer band) y se debe a la transferencia electrónica desde el orbital completamente ocupado 2p<sup>6</sup> del anión O<sup>2-</sup> a los orbitales 4f parcialmente ocupados del catión Eu<sup>3+</sup>.<sup>33,34,35,36</sup> En el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 400 nm se observa un conjunto de bandas de menor intensidad asociado a la excitación intrínseca del Eu<sup>3+</sup> desde su estado fundamental, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, a los estados multiplete de alta energía <sup>5</sup>H<sub>3,6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>L<sub>7</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub> y <sup>5</sup>D<sub>3</sub>.<sup>37</sup> La transición <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (393 nm) es la de mayor probabilidad, y este hecho se refleja en su mayor intensidad relativa. Los espectros de excitación del resto de las composiciones estudiadas son muy similares a éste.

Por su parte, el espectro de emisión del mismo fósforo, registrado tras excitar con la longitud de onda de 393 nm (Figura 13b) muestra bandas de emisión sólo a frecuencias superiores a 575 nm.



**Figura 13:** *a)* Espectro de excitación de la muestra A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:3%Eu<sup>3+</sup> monitorizada a una  $\lambda_{em} = 617$  nm. *b)* Espectro de emisión de la muestra anterior registrada tras excitación a 393 nm. En el interior aparece una fotografía que muestra la luminiscencia rojo-anaranjada de dicha muestra en polvo bajo una fuente de radiación UV ( $\lambda = 254$  nm).

El hecho de no mostrar emisión a frecuencias más bajas puede explicarse en base al diagrama de niveles de energía del Eu<sup>3+</sup> (Figura 14) y a la energía del fonón de la matriz objeto de estudio. Así, se puede observar que la excitación con una energía de 393 nm puebla el estado <sup>5</sup>L<sub>6</sub>. Cuando la energía del fonón de la matriz es muy elevada, como es el caso del silicato que nos ocupa,<sup>38</sup> no se producen relajaciones radiativas desde este nivel, sino que se encuentran favorecidos los procesos de relajación no radiativa hasta los estados <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (24510 cm<sup>-1</sup> ó 408 nm) y <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (17331



unidad de  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$  poseen simetría puntual  $C_1$ , como se determinó en la sección 4.4 de este capítulo, y ello permite la observación de la banda correspondiente a dicha transición.

Por otra parte, las bandas más intensas del espectro se observan en la región comprendida entre 580 nm y 635 nm y son debidas a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (590 nm) y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (612 nm). La primera de ellas es la transición de dipolo magnético, mientras que la segunda se asigna a la transición de dipolo eléctrico forzado.<sup>42,43</sup> Es bien conocido que, si bien la transición de dipolo magnético es independiente de la simetría cristalina en tono a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es hipersensible a dicha simetría, de acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt.<sup>43,44,45</sup> Así, por lo general, en aquellos casos en que el  $\text{Eu}^{3+}$  se sitúa en un sitio no centrosimétrico (es decir, sin centro de inversión) la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  domina el espectro.<sup>43</sup>

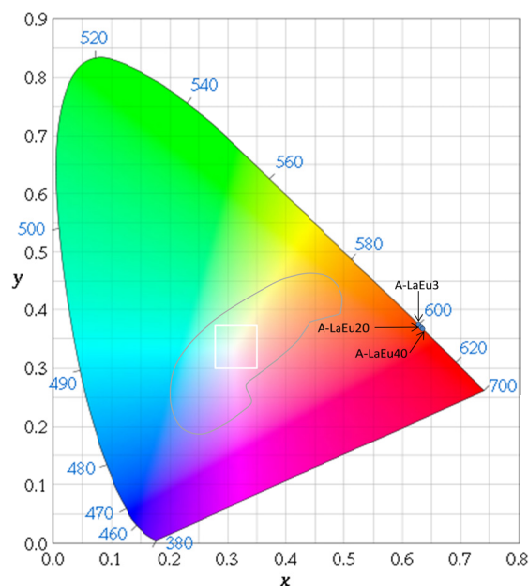
La relación existente entre las intensidades integradas de ambas transiciones [ $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ ] se conoce como “relación de asimetría de la luminiscencia”. En el caso de  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$ , el  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye al  $\text{La}^{3+}$  en sitios con simetría puntual  $C_1$ , es decir, no centrosimétrico y en este caso la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  está permitida por simetría.<sup>43</sup> Por tanto, se espera una relación elevada del parámetro de asimetría, tal y como muestra el espectro de emisión de la Figura 13b. El valor de los parámetros de asimetría calculados para cada fósforo del sistema  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$  se ha incluido en la Tabla 6. Se observa un aumento del parámetro de asimetría conforme aumenta la cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$  en el sistema, lo que podría deberse a que la intensidad de la transición hipersensible no sólo depende de la simetría del sitio (equivalente para los cuatro sitios de RE) sino también de la polarizabilidad de los aniones que rodean al  $\text{Eu}^{3+}$  (en este caso oxígenos).<sup>46</sup> Este factor es distinto para los diferentes sitios de RE debido a los distintos números de coordinación y a las diferentes longitudes y ángulos de enlace RE-O. Así, a medida que aumenta el contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  los cuatro sitios de RE se van poblando en distinta proporción, como se vio en la sección anterior. Este hecho produce un

cambio en la polarizabilidad promedio del Eu<sup>3+</sup>, lo que conduce a la variación observada del parámetro de asimetría.

**Tabla 6:** Parámetros de asimetría y coordenadas cromáticas de los distintos fósforos del sistema A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>.

%Eu <sup>3+</sup> en A-La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Parámetro de asimetría	Coordenadas cromáticas	
		x	y
3.0	1.62	0.623	0.376
5.0	1.64	0.624	0.375
8.0	1.67	0.626	0.373
12.0	1.76	0.625	0.373
16.0	1.78	0.627	0.372
20.0	1.83	0.627	0.372
40.0	1.88	0.630	0.369

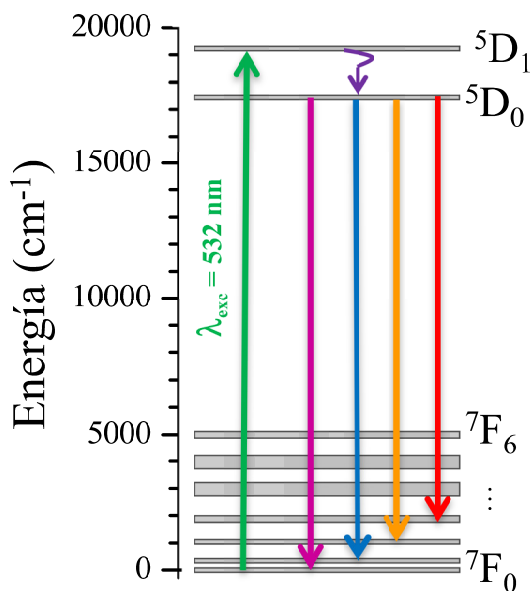
La Tabla 6 presenta, asimismo, las coordenadas cromáticas de cada uno de los fósforos sintetizados, calculadas a partir del correspondiente espectro de emisión, como se describió en el capítulo “Materiales y Métodos” de esta Tesis. Las coordenadas cromáticas son extremadamente similares para los distintos fósforos, como muestra su posición en el diagrama cromático de la Figura 15.



**Figura 15:** Diagrama cromático CIE mostrando las coordenadas cromáticas de las muestras A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup> con x= 3%, 20% y 40%.

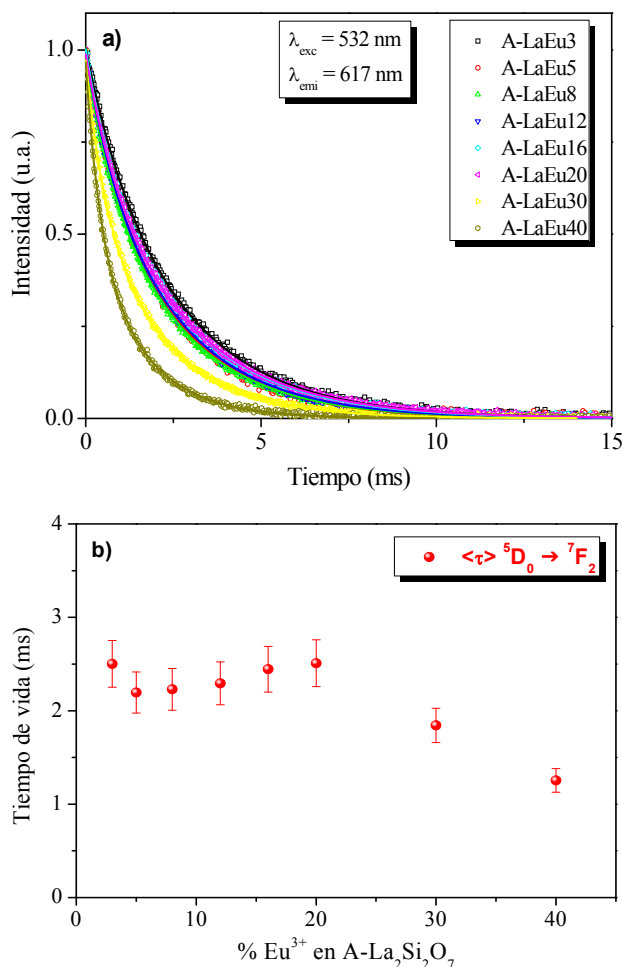
#### 4.7.2.- Dinámica de la fluorescencia: Tiempos de vida de las emisiones.

Con objeto de determinar la concentración óptima de  $\text{Eu}^{3+}$  en el fósforo  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$  se midieron, para cada una de las composiciones sintetizadas, los tiempos de vida de la fluorescencia mediante el registro de las curvas de decaimiento de la emisión característica del  $\text{Eu}^{3+}$  a 617 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). Para ello, se excitaron los fósforos mediante una  $\lambda_{\text{exc}} = 532$



**Figura 16** Diagrama de niveles de energía del ion  $\text{Eu}^{3+}$  con las emisiones esperadas tras excitación a 532 nm.

Esta excitación consigue poblar eficazmente el multiplete  $^5\text{D}_1$ , como se observa en la Figura 16, desde donde se produce una relajación no radiativa al estado  $^5\text{D}_0$ . Una vez poblado el estado  $^5\text{D}_0$  se originarán las diferentes emisiones visibles. La evolución temporal de la emisión  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  registrada en cada fósforo se muestra en la Figura 17a. Las curvas pudieron ajustarse adecuadamente usando una función de dependencia temporal biexponencial según la ecuación 6.1.



**Figura 17:** a) Curvas de decaimiento normalizadas para la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  correspondiente a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en los fósforos  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{x}\text{Eu}^{3+}$  registradas tras excitación a 532 nm. Las líneas continuas representan los ajustes realizados como se explica en el texto ( $R^2 > 0.999$ ). b) Evolución de los tiempos de vida promedio en función del contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  en los fósforos  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{x}\% \text{Eu}^{3+}$ .

$$I(t) = I_{01} \exp(-t/\tau_1) + I_{02} \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de la luminiscencia,  $t$  es el tiempo tras la excitación y  $\tau_i$  ( $i = 1, 2$ ) representa al tiempo de decaimiento de la componente  $i$ , con intensidad  $I_{0i}$ . Los tiempos de decaimiento promedio,  $\langle \tau \rangle$ , se calcularon siguiendo la ecuación 6.2 y se muestran en la Figura 17b.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} = (\tau_1^2 I_{01} + \tau_2^2 I_{02}) / (\tau_1 I_{01} + \tau_2 I_{02}) \quad (\text{Ec 6.2})$$

Como se observa en la figura 17b,  $\langle \tau \rangle$  permanece prácticamente constante ( $\sim 2.3$  ms), dentro del error experimental, en el intervalo  $3\% \leq x \leq 20\%$ .

Cuando el contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  es superior al 20% se produce un marcado descenso en los valores de  $\langle \tau \rangle$  de manera que para un contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  del 30% el tiempo de vida de la emisión es de 1.84 ms. El descenso de los tiempos de vidas indica la desactivación por concentración en esta última muestra. Consecuentemente, los fósforos más eficientes del sistema  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  son aquellos que presentan un contenido en  $\text{Eu}^{3+}$  comprendido en el intervalo 3-20%, mostrando el último de ellos la intensidad de emisión más elevada debido a la mayor cantidad de centros emisores ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Es interesante resaltar que la ausencia de desactivación por concentración hasta niveles de  $\text{Eu}^{3+}$  tan elevados no se ha descrito en la bibliografía más que para la matriz  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ .<sup>47</sup> Este hecho podría ser justificado en base al mecanismo de sustitución heterogéneo descrito en la sección anterior. El hecho de que a baja concentración el  $\text{Eu}^{3+}$  ocupe preferentemente el sitio RE3 implica que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están separados por una distancia superior a la esperada en el caso en que su distribución fuera homogénea. Sin embargo, a concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$  superiores, los demás sitios de RE comienzan a ser ocupados de manera apreciable, disminuyendo así la distancia entre los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que conduce al fenómeno de desactivación por concentración.

## 5.- CONCLUSIONES

El conjunto de resultados obtenido permite alcanzar las siguientes conclusiones, que muestran el cumplimiento de los objetivos planteados al comienzo del capítulo:



- 1) El método de síntesis basado en la pirólisis de aerosoles permite estabilizar la fase tetragonal de La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El empleo de rutas alternativas como el método sol-gel o el cerámico no permitieron la cristalización de la fase tetragonal buscada.
- 2) La pureza del compuesto obtenido ha permitido su caracterización tanto a largo como a corto alcance. Así, se ha descrito la estructura cristalina de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mediante el análisis de su diagrama de difracción de radiación sincrotrón. La celda unidad presenta simetría tetragonal ( $a = 6.83565(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.84133(1) \text{ \AA}$ ) y posee 4 sitios de La<sup>3+</sup> y otros 4 de Si, estos últimos formando unidades diédricas [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup>.
- 3) El espectro de MAS-NMR de <sup>29</sup>Si de A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> presenta cuatro resonancias que se han asignado a cada una de las unidades diédricas [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> de la celda unidad el cual es compatible con los 4 sitios cristalográficos de Si encontrados en el estudio de difracción.
- 4) El método de pirólisis de aerosoles fue también adecuado para sintetizar los compuestos A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopados con Eu<sup>3+</sup> (desde un 3% a un 40% molar). El europio sustituye isomórficamente al lantano formando una solución sólida, si bien se observa una ocupación preferente de uno de los sitios de RE preferentemente a los otros tres. Las coordenadas cromáticas de cada uno de los fósforos obtenidos son muy similares entre sí y se sitúan en la región rojo-anaranjada del diagrama cromático CIE. Por último, el trabajo se completó analizando los tiempos de vida media de las emisiones para determinar el porcentaje óptimo de Eu<sup>3+</sup> en el fósforo, que es del 20%. Este valor es muy elevado comparado con el porcentaje de europio que admiten otras matrices, lo cual junto con la alta pureza del compuesto convierten a este nuevo material en un excelente fósforo para aplicaciones optoelectrónicas.

## REFERENCIAS

- [1] Diamante P. R., Raudsepp M., van Veggel C. J. M. Dispersible  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped Nanoparticles that Exhibit Strong  $1.47\ \mu\text{m}$  Photoluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2007, 363–368.
- [2] Piriou B., Richard-Poulet M., Parmentier J., Ferey F., Vilminot S. J. Evidence of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  associates by luminescence study of some silicates and aluminosilicates. *J. Alloys Compd.* 262–263, 1997, 450–453.
- [3] Dago A. M., Pushcharovskii D. I., Strelkova E. E., Pobedimskaia E. A., Belov N. V.  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Hydrothermal synthesis and cristal structure. *Dokl. Akad Nauk SSSR*, 252, 1980, 1117-1121.
- [4] Muller-Bunz H., Schleid T. Z. On the H- and A-type structure of  $\text{La}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . *Anorg. Chem.*, 626, 2000, 2549-2556.
- [5] Messing G. L., Zhang S.C., Javanthi G. V., Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1993, 2707-2726.
- [6] Xu H., Gao L., Gu H., Guo J., Yan D. Synthesis of Solid, Spherical  $\text{CeO}_2$  Particles Prepared by the Spray Hydrolysis Reaction Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2002, 139-144.
- [7] Gurav A., Kodas T., Pluym T., Xiong Y. Aerosol processing of materials. *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 1993, 411-452.
- [8] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray poder diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 23, 1988, 447-452.
- [9] TOPAS version 4.2, Bruker AXS, 2009.
- [10] Evans J. S. O. Advanced input files and parametric quantitative analysis using Topas. *Materials Science Forum*, 651, 2010, 1-9.
- [11] Coelho A. A., Evans J. S. O., Evans I. R., Kern A., Parsons S. The TOPAS symbolic computation system. *Powder Diffr.*, 26, 2011, S22-S25.
- [12] Stephens, P. W. Phenomenological Model of Anisotropic Peak Broadening in Powder Diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 1999, 281–289.
- [13] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [14] Rietveld, H. M. J. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Appl. Crystallogr.* 2, 1969, 65-71.

- [15] Sarkar A., Mukherjee P., Barat P. Rietveld refinement of ZrSiO<sub>4</sub>: Application of phenomenological model of anisotropic peak width. *Z. Kristallogr. Suppl.*, 26, 2007, 534-547.
- [16] Liebau, F. Structural chemistry of silicates, Editorial. F. Liebau, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [17] Fernández-Carrión A. J., Ocaña M., Florian P., García-Sevillano j., Cantelar., Fitch A. N., Suchomel M. R., Becerro A. I. Crystal structure and luminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-doped A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Tetragonal phase stabilized by spray pyrolysis synthesis. *J. Phys. Chem. C.*, 117, 2013, 20876-20886.
- [18] Parmentier, J., Bodart, P. R., Audoin L., Massouras, G., Thompson, D. P., Harris, R. K., Goursat, P., Besson, J. L. Phase Transformations in Gel-Derived and Mixed-Powder-Derived Yttrium Disilicate, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, by X-Ray Diffraction and <sup>29</sup>Si MAS NMR. *J. Solid State Chem.* 2000, 149, 16-20.
- [19] Becerro, A. I., Naranjo, M., Alba, M. D., Trillo, J. M. Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Phase transitions in Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Mater. Chem.* 13, 2013, 1835-1842.
- [20] Fernandez-Carrion, A. J., Escudero, A., Suchomel, M. R., Becerro A. I. Structural and kinetic study of phase transitions in LaYSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 2012, 2477–2486.
- [21] Ohashi H., Alba M. D., Becerro A. I., Chain P., Escudero A. Structural study of the Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system. *J. Phys. Chem. Solids.* 68, 2007, 464–469.
- [22] Becerro A.I., Escudero A. XRD and <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectroscopy across the β-Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–β-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solid solution. *J. Solid State Chem.* 178, 2005, 1-7.
- [23] Redhammer G. J., Roth G. Beta-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a new thorveitite-type compound, determined at 100 and 280 K. *Acta Cryst. C*, 59, 2003, i103-i106.
- [24] Christensen A. N., Hazell R. G., Hewat A. W. Synthesis, Crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites. *Acta Chem. Scand.* 51, 1997, 37-43.
- [25] Dias H. W., Glasser F. P., Gunawardane R. P., Howie R. A. Z. The crystal structure of delta-yttrium pyrosilicate, delta-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Z. Kristallogr.* 191, 1990, 117-123.
- [26] Batalieva N. G., Pyatenko Y. A. Artificial yttrialite (γ-phase)- representative of a new structure type in rare-earth diorthosilicate series. *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, 1972, 786-788.
- [27] Christensen A. M. Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> ions in the high temperature phases of rare

earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, *Z. Kristallogr.* 209, 1994, 7-13.

[28] Smolin Y. I., Shepelev Y. F., Titov A. P. Refinement of the crystal structure of thorveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Sov. Phys. Crystallogr.*, 17, 1972, 751-753.

[29] Soetebier F., Urland W. Crystal structure of lutetium disilicate,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Kristallogr.*, 217, 2002, 22.

[30] Shanon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767.

[31] West A. R. Basic solid state chemistry. 2<sup>nd</sup> edition. Ed. John Wiley, 2005, 238.

[32] International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables.

[33] Becerro A. I., Rodriguez-Liviano S., Fernández-Carrión A. J., Ocaña M. A novel 3D architecture of  $\text{GdPO}_4$  nanophosphors: multicolored and white light emission. *Cryst. Growth Des.*, 13, 2013, 526–535.

[34] Hirai T., Kondo Y. Preparation of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$ ) and  $\text{Gd}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) Phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system. *J. Phys.Chem. C.*, 111, 2007, 168-174.

[35] Lu S., Zhang J., Zhang J. The Luminescence of nanoscale  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2152–2155.

[36] Rodriguez-Liviano, S., Aparicio F. J., Rojas T. C., Hungría A. B., Chinchilla L. E., Ocaña M. Microwave-assisted synthesis and luminescence of mesoporous RE-doped  $\text{YPO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Tb}$ , and  $\text{Ce} + \text{Tb}$ ) nanophosphors with lenticular shape. *Cryst. Growth Des.* 12, 2012, 635–645.

[37] Carnall W. T. C. H., Crosswhite H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ; Argonne National Laboratory: Argone, IL, 1978.

[38] Lazarev A.N., (Ed.). Vibrational spectra and structure of silicates. Consultants Bureau, New York, 1972.

[39] Yang M., You H., Liang Y., Xu J., Lu F., Dai L., Liu Y. Morphology controllable and highly luminescent monoclinic  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  microspheres. *J. Alloys Comp.*, 582, 2014, 603-608.

[40] Dejneka M., Snitzer E., Riman R. E. Blue, Green and red fluorescence and energy transfer of  $\text{Eu}^{3+}$  in fluoride glasses. *J. Lumin.*, 65, 1995, 227-245.

- [41] Biswas K., Sontakke A. D., Annapurna K. Synthesis and structural proving of Eu<sup>3+</sup> Doped BaYF<sub>5</sub> nano-crystals in transparent oxyfluoride. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 3, 2012, 154-162.
- [42] Blasse G., Grabmaier B. C. Luminiscent Materials. (Springer, Berlin, Germany, 1994). Pág. 41-44.
- [43] Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electric spectra of tri-positive europium and cerium. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2013, 5090-5101.
- [44] Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, 511-520.
- [45] Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 127, 1962, 750-761.
- [46] Sommerdijk J.L. Luminescence of Dy<sup>3+</sup>-activated vanadates. *Philips Research Report*. 32, 1977, 149-159.
- [47] Li Y. C., Chang Y. H., Lin Y. F., Chang Y. S., Lin Y. F. Synthesis and luminescent properties of Ln<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *J. Alloys Compd.* 439, 2007, 367-375.



## **CAPÍTULO III.5**

# **FÓSFOROS DE LUZ BLANCA BASADOS EN $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**

---

## 1.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

A pesar de que la bombilla incandescente ha sido uno de los inventos más utilizados por el hombre desde su creación por Thomas A. Edison en 1880, su baja eficacia (sólo transforma en luz el 15% de la electricidad que consume) ha hecho que la Unión Europea la retirara completamente del mercado en Septiembre de 2012. Junto a las bombillas incandescentes, los tubos fluorescentes han sido las fuentes de luz blanca más empleadas para iluminación de interior. Sin embargo, el hecho de que dichos tubos usan mercurio para su funcionamiento, ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos de iluminación más respetuosos con el medio ambiente y que sean a su vez estables, eficientes y económicos. Entre ellos se encuentra muy extendido actualmente el uso de las denominadas lámparas halógenas o de bajo consumo, que son una variante de la lámpara incandescente que contiene una pequeña cantidad de un halógeno. Aunque estas lámparas presentan una vida útil considerablemente más larga que las incandescentes, su eficiencia, aunque mejorada, sigue siendo escasa.

En 1996 surgió un sistema que revolucionó la producción de luz y especialmente la obtención de luz blanca y que reemplazará en un futuro próximo a los actuales tubos fluorescentes y lámparas halógenas. Dicho sistema, conocido como SSL (del inglés *Solid State Lighting*), hace uso de diodos emisores de luz o LEDs (del inglés *Light Emitting Diodes*). El primer SSL generaba luz blanca a través de un LED de InGaN, que emite luz azul, recubierto de un fósforo,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce) que emite luz amarilla al ser excitado por el LED. La combinación de la luz azul restante y la amarilla proveniente del fósforo da lugar a la emisión de luz blanca. Las ventajas de los sistemas SSL son su elevada eficiencia lumínica comparada con las de la lámpara incandescente y tubos fluorescentes, el ahorro energético que presentan, su pequeño volumen y el hecho de ser más respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de SSL presenta un bajo índice de reproducción del color (CRI, del inglés *Color Rendering Index*, parámetro que da idea de la apariencia del color de los objetos iluminados bajo una fuente luminosa determinada). Este bajo CRI se debe a que la



emisión no cubre el rango espectral de luz visible del espectro electromagnético, es decir, combina azul y amarillo pero no rojo.<sup>1,2</sup>

A partir de este descubrimiento, se han dedicado grandes esfuerzos a la investigación en sistemas SSL encaminados a mejorar su eficiencia y CRI. En general se dispone en la actualidad de tres tipos diferentes de SSL: *i)* el que se acaba de describir, que combina la luz azul del LED y la amarilla del fósforo YAG:Ce, *ii)* un SSL basado en la combinación de tres LEDs, uno rojo, uno verde y uno azul (sistema RGB) y *iii)* un SSL basado en un LED de luz UV que excita simultáneamente a tres fósforos que emiten en el rojo, verde y azul. Estos dos últimos SSLs presentan distintos inconvenientes, principalmente basados en la diferente velocidad de degradación de los tres componentes, ya sean LEDs o fósforos, que puede producir cambios considerables con el tiempo en la luz resultante emitida. Además, los basados en LEDs de tres colores (RGB LEDs) requieren corrientes distintas para activar cada uno de ellos, lo que complica su fabricación. Para solucionar estos inconvenientes se ha propuesto recientemente el empleo de SSLs basados en LEDs UV recubiertos por fósforos emisores de luz blanca monofásicos, es decir, una única matriz dopada de tal manera que el fósforo resultante emita luz blanca. En este sentido se han desarrollado materiales basados en fosfatos,<sup>3</sup> boratos,<sup>4,5,6</sup> wolframatos<sup>7</sup>, etc. Sin embargo, en el campo de los disilicatos de tierras raras, las investigaciones llevadas a cabo son muy escasas, a pesar de la excelente estabilidad térmica y mecánica de los mismos. Concretamente, en el caso de disilicatos de tierras raras, sólo se ha encontrado en la bibliografía consultada dos artículos en los que se describe la obtención de luz blanca. Uno de ellos analiza la matriz  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bidopada con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ ,<sup>8</sup> y obtiene emisión en el blanco gracias a la combinación de luz azul y verde de ambos activadores, respectivamente. El segundo estudio consiste en la síntesis de  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tridopado con  $\text{Ce}^{3+}$  con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  y calcinado en condiciones reductoras para reducir una parte del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  con objeto de ampliar el rango espectral emitido y obtener luz blanca de elevado CRI.<sup>9</sup>

Por otra parte, es bien conocido que el ion  $Gd^{3+}$  absorbe energía en la región UV del espectro (principalmente a 273 nm) de forma más eficiente que el resto de iones lantánidos y, además, es capaz de transferirla eficientemente a los iones  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ .<sup>10</sup> Este hecho presenta dos ventajas ya que, por una parte, aumenta la intensidad de la emisión del lantánido activo cuando se compara con su excitación directa y, por otra, permite excitar simultáneamente a dos o más lantánidos en el caso de matrices codopadas con algunos de los iones indicados anteriormente. Aprovechando estas ventajas, se ha propuesto como objetivo del presente capítulo la fabricación de fósforos de luz blanca basados en una matriz de disilicato de gadolinio. Concretamente se pretende obtener luz blanca a partir de la matriz  $\delta$ - $Gd_2Si_2O_7$  monodopada con  $Dy^{3+}$  por una parte, y codopada con  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , por otra. A continuación se explican las razones para la elección tanto de la matriz como de los dopantes.

## 2.- HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

Ya se ha comentado la ventaja de la matriz  $Gd_2Si_2O_7$  frente al resto de disilicatos ópticamente inertes ( $Y_2Si_2O_7$ ,  $La_2Si_2O_7$ ,  $Lu_2Si_2O_7$  y  $Sc_2Si_2O_7$ ) consistente en la absorción de energía UV por parte del  $Gd^{3+}$  y su transferencia eficiente al resto de lantánidos activos. Así, en el caso de una matriz de Gd monodopada con  $Dy^{3+}$ , la transferencia de energía  $Gd^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$  permitiría que más radiación UV se convierta en luz visible, en comparación con el proceso de excitación directa del  $Dy^{3+}$ . Por otra parte, en el caso de sistemas bidopados, como es el caso del fósforo dopado con  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , que se analizará en segundo lugar en este capítulo, ambos dopantes podrían ser excitados simultáneamente con la misma longitud de onda (273 nm), lo que reduciría la complejidad del SSL, puesto que sólo se necesitará un LED de UV. Queda así justificada la elección de la matriz  $Gd_2Si_2O_7$  para el presente estudio de fósforos de luz blanca.

Entre los dos polimorfos estables de  $Gd_2Si_2O_7$  se eligió para este estudio el de alta temperatura ( $\delta$ ) por presentar menor número de sitios cristalográficos de Gd en la

celda unidad,<sup>11</sup> frente al de baja temperatura ( $\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ),<sup>12</sup> lo que simplifica el análisis estructural y la comprensión del sistema. Además, en la bibliografía consultada sólo se han encontrado trabajos sobre luminiscencia de fósforos coloreados basados en la matriz  $\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,<sup>13,14,15</sup> de manera que el presente capítulo contribuirá, asimismo, al conocimiento de las propiedades luminiscentes de fósforos basados en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Por otra parte, la elección de  $\text{Dy}^{3+}$  como dopante para fabricar un fósforo de luz blanca se basa en el hecho conocido según el cual el  $\text{Dy}^{3+}$  emite tanto en la región azul como en la amarilla del espectro visible cuando se excita con luz UV o visible. Por lo tanto, una relación adecuada de intensidad de ambas bandas podría dar lugar a la producción de luz blanca. Dicha relación de intensidades depende de la estructura cristalina de la matriz empleada, de su composición química, y del tratamiento térmico al cual pueda haber sido sometido el fósforo.<sup>16,17</sup> Por lo tanto, la combinación de  $\text{Dy}^{3+}$ , que daría lugar a la emisión de luz blanca, con  $\text{Gd}^{3+}$ , que aumentaría la intensidad de dicha emisión, daría lugar a un fósforo de luz blanca adecuado para aplicaciones optoelectrónicas.

Por último, con objeto de obtener un fósforo de luz blanca de amplio rango espectral, se ha propuesto como segundo objetivo de este capítulo el codopado de la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  por las siguientes razones: i) Se encuentra ampliamente descrito en la bibliografía que el  $\text{Tb}^{3+}$  emite en la zona verde del espectro visible pero también, a bajas concentraciones, es capaz de producir emisión en la zona azul,<sup>18,19,20,21</sup> si bien este hecho no es común a todos los fósforos de  $\text{Tb}^{3+}$ ,<sup>22,23</sup> ii) por su parte, el  $\text{Eu}^{3+}$  es el emisor rojo más conocido y empleado en los estudios de luminiscencia de fósforos con activadores lantánidos. Por lo tanto, se parte de la hipótesis según la cual, el codopado de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con las concentraciones adecuadas de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  daría lugar a la emisión de luz azul, verde y roja cuya combinación resultaría en una luz blanca. Esto solo sería posible si ambos cationes fueran excitados simultáneamente y para ello se empleará la excitación a través del  $\text{Gd}^{3+}$  de la matriz. La luz blanca así producida sería de amplio rango espectral, lo que proporcionaría un CRI elevado.

En base a estas hipótesis, se ha empleado la siguiente metodología que permitirá alcanzar los objetivos propuestos.

1.- Síntesis de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mediante el método sol-gel y comprobación de la pureza de la fase resultante.

2.- Para la fabricación del fósforo de luz blanca de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$  se procedió de la siguiente forma:

a) Dopado de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{Dy}^{3+}$  en diferentes concentraciones.

b) Estudio de sus espectros de excitación para comprobar la transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ .

c) Análisis de sus espectros de emisión para obtener las coordenadas cromáticas.

d) Estudio de la dinámica de la luminiscencia con determinación de los tiempos de vida en cada una de las composiciones sintetizadas para determinar la concentración óptima de  $\text{Eu}^{3+}$ .

3.- Por último, para la fabricación del fósforo de luz blanca de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ , se siguió la metodología que se presenta a continuación:

a) Estudio previo de los correspondientes monodopados ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:y\text{Tb}^{3+}$  con objeto de comprobar la transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  así como de analizar el efecto de la concentración de cada dopante sobre la cromaticidad de la emisión.

b) Síntesis de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}; y\text{Tb}^{3+}$  variando sistemáticamente la concentración de ambos dopantes hasta que se obtuvo la relación Tb/Eu adecuada para la obtención de luz blanca.

c) Análisis de los posibles procesos de transferencia de energía  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  y viceversa mediante el estudio de las curvas de decaimiento de la luminiscencia.

### 3.- TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- Síntesis

##### 3.1.1.- Síntesis de la matriz $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Se llevó a cabo en primer lugar la síntesis del compuesto  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sin dopar, con objeto de garantizar que el método de síntesis proporcionaba la fase pura. Para ello se siguió el procedimiento descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral, consistente en la preparación, mediante el método sol-gel, de un gel que, una vez seco, se sometió a calcinación a 1600 °C durante 48 horas.

##### 3.1.2.- Síntesis de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopado con $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$

Una vez comprobada la eficacia del método para la obtención de la fase pura, se procedió a la síntesis de las muestras dopadas. En el caso del fósforo monodopado con Dy ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$ ) se emplearon distintas relaciones Dy/Dy+Gd (desde  $x=0.5\%$  hasta  $2.0\%$ ).

La obtención de luz blanca a partir de un fósforo bidopado con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}; y\text{Tb}^{3+}$ ) requirió un estudio previo de los correspondientes monodopados ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:y\text{Tb}$ ), con objeto de analizar distintos factores que se describirán en las secciones correspondientes. Así, se sintetizaron muestras de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  con  $x= 0\%$ ,  $0.3\%$ ,  $1\%$ ,  $2.5\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$  y de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:y\text{Tb}^{3+}$  con  $y= 0\%$ ,  $0.5\%$ ,  $0.8\%$ ,  $1.0\%$ ,  $2\%$ ,  $3\%$ ,  $5\%$ .

#### 3.2.- Técnicas de caracterización

La pureza de las muestras sintetizadas se comprobó mediante difracción de rayos X, empleando el difractómetro descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral. La sustitución isomórfica de Gd por cada uno de los

lantánidos empleados como dopantes (Dy, Tb y Eu) se comprobó, a partir de los diagramas de difracción, mediante el cálculo del volumen de celda unidad. Se empleó para ello el método Rietveld<sup>24</sup> con el software TOPAS<sup>25</sup> asistido por JEdit,<sup>26,27</sup> como se describe en el capítulo “Materiales y Métodos” de esta Tesis.

Los espectros de excitación y emisión de las muestras monodopadas y bidopada se registraron en un fluorímetro como el descrito en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral. A partir de los espectros de emisión se calcularon las coordenadas cromáticas de cada una de las composiciones y éstas sirvieron, a su vez, para calcular la temperatura del color correlacionada (CCT) en el caso de los fósforos emisores de luz blanca encontrados. En el capítulo “Materiales y Métodos” de esta Tesis se puede encontrar una descripción detallada del significado del término “temperatura del color correlacionada” así como del procedimiento seguido para su cálculo. La dinámica de la luminiscencia se investigó mediante excitación a 355 nm y 532 nm, según el activador de interés, correspondientes al segundo y tercer armónico de un láser pulsado Nd:YAG, como se describe en la sección “Materiales y Métodos” de esta Tesis.

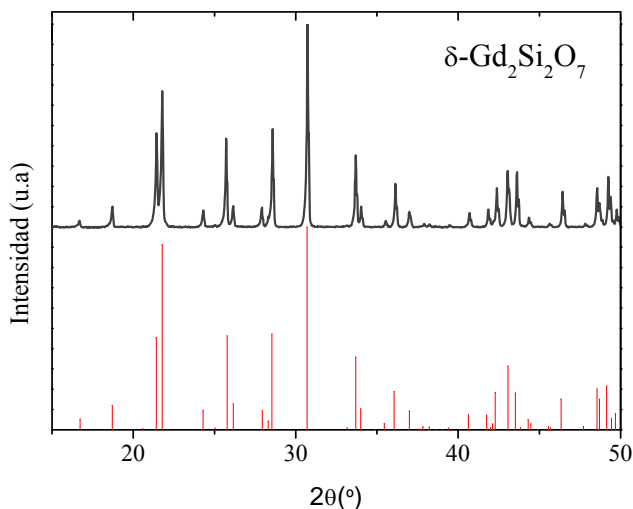
## 4.- RESULTADOS

### 4.1.- Síntesis y caracterización microestructural de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La estructura cristalina de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fue descrita por primera vez por Smolin y Shepelev<sup>11</sup> y refinada más adelante a partir de datos de difracción de radiación sincrotrón por Christensen et al.<sup>28</sup> Ambas descripciones se hicieron sobre una celda unidad ortorrómbica (G.E.S.  $Pna2_1$ ) con dos sitios cristalográficos de Gd en coordinación VII. Los datos de Christensen et al.<sup>28</sup> muestran, sin embargo, desviaciones estándar muy elevadas en las posiciones atómicas. Este hecho invita a emplear el grupo espacial alternativo  $Pnam$  para la descripción de la estructura, que ya fue confirmado en el caso de otras fases  $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , concretamente RE = Y y Ho,<sup>29,30</sup> como se discutió en los capítulos III.2 y III.3. Desafortunadamente no hemos tenido

acceso en este periodo de la investigación a una fuente de neutrones o de radiación sincrotrón para registrar un diagrama de difracción con la suficiente resolución como para aclarar este aspecto. Se empleará por tanto la descripción de Smolin y Shepelev<sup>11</sup> tanto para el uso del patrón de difracción PDF como para el refinamiento de la estructura. En cualquier caso, ambas descripciones ( $Pna2_1$  y  $Pnam$ ) sitúan al Gd en un sitio de simetría puntual  $C_1$ , es decir, sin centro de inversión. Este hecho se empleará más adelante para explicar los espectros de emisión de las muestras dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .

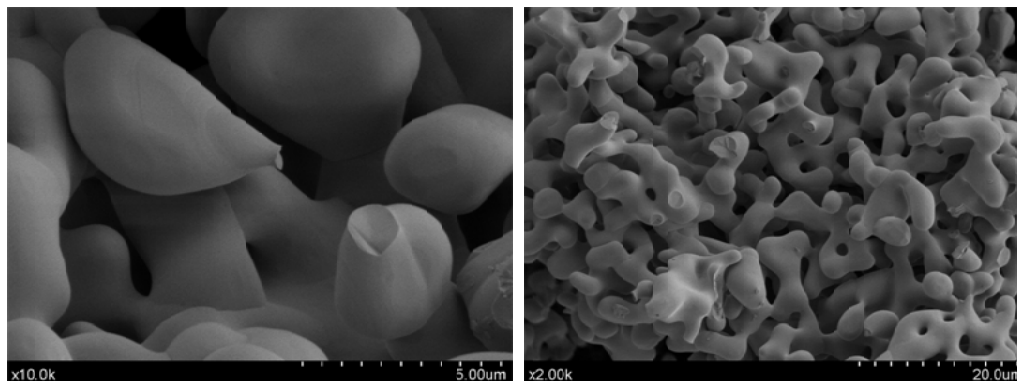
El diagrama de XRD de la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sintetizada según el método descrito en la sección anterior, se ha incluido en la Figura 1, junto con el patrón de difracción de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-024-0065).<sup>11</sup> Se observa un ajuste perfecto entre ambos así como la ausencia de reflexiones correspondientes a otras fases. Todo ello demuestra la eficacia del método sol-gel para la obtención de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  cristalino como único producto de reacción.



**Figura 1:** Diagrama de XRD de la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  calcinada a 1600 °C durante 48 h. En la parte inferior de la figura se ha añadido el patrón de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-024-0065).<sup>11</sup>

Por otra parte, el análisis microestructural realizado mediante SEM (Figura 2) muestra partículas micrométricas, de textura suave con un alto grado de aglomeración debido a

los procesos de sinterización favorecidos por las altas temperaturas a las que han sido sometidas para cristalizar la fase deseada.



**Figura 2:** Micrografías de la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:1\%Dy}^{3+}$  calcinada a 1600 °C durante 48 horas.

El tamaño micrométrico de las partículas es idóneo para la fabricación de dispositivos luminosos en estado sólido con elevada eficiencia,<sup>31,32,33</sup> ya que el tamaño micrométrico inhibe la formación en exceso de imperfecciones superficiales.

#### 4.2.- Fósforo de luz blanca de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ monodopado con $\text{Dy}^{3+}$

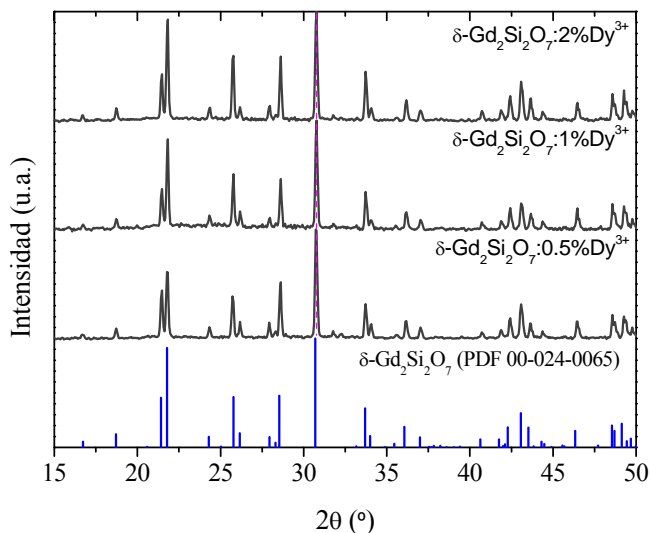
El método sol-gel seguido de calcinación a 1600 °C resultó también adecuado para la síntesis de composiciones del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:}x\text{Dy}^{3+}$  con  $x=0.5\%$ ,  $1.0\%$  y  $2.0\%$ .

##### 4.2.1.- Estudio mediante XRD de las fases sintetizadas

La Figura 3 muestra los diagramas de difracción del conjunto de muestras sintetizadas de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monodopadas con  $\text{Dy}^{3+}$ . Todos los diagramas son muy similares entre sí y se corresponden con el patrón de difracción de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-024-0065),<sup>11</sup> no observándose variaciones apreciables en la posición e intensidad relativa de las reflexiones.



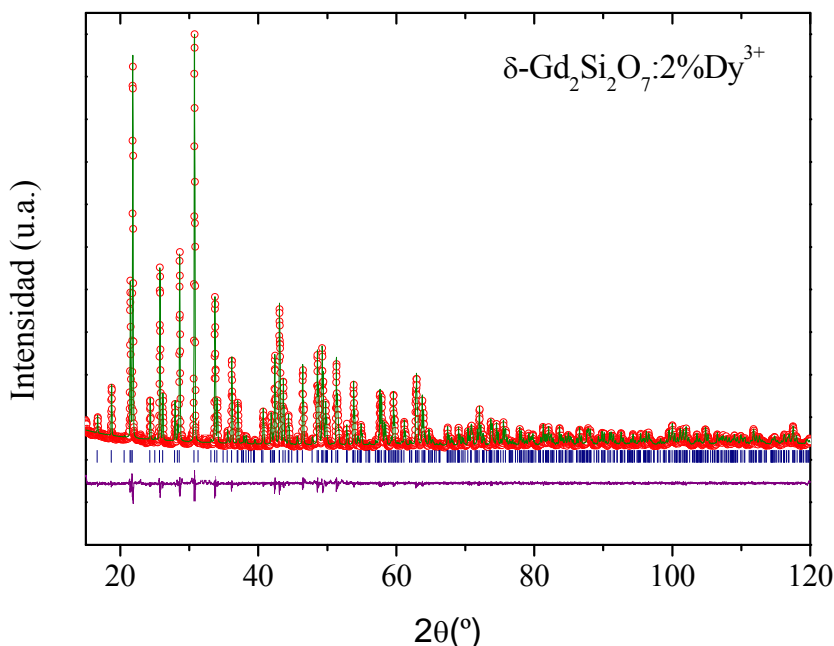
Este hecho se explica tanto por el bajo nivel de dopado empleado (máximo 2% molar) como por la proximidad, en la tabla periódica, del Gd y el Dy, con la consecuente similitud en sus radios iónicos ( $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.97 \text{ \AA}$  en coordinación VII,<sup>34</sup> y en sus factores de dispersión de rayos X.<sup>35</sup>



**Figura 3:** Intervalo representativo de los diagramas de XRD de los miembros del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xDy}^{3+}$ . Se ha añadido una línea vertical discontinua para facilitar la observación de la ausencia de desplazamiento de las reflexiones con la composición. Las reflexiones correspondientes al PDF 00-024-0065<sup>11</sup> ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) se han incluido en la parte inferior de la figura.

Con objeto de comprobar la sustitución isomórfica efectiva de  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Dy}^{3+}$  en la estructura cristalina  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , se analizó el diagrama de XRD de la muestra con mayor contenido nominal en  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:2.0\%\text{Dy}^{3+}$ ) mediante el método Rietveld. Los parámetros iniciales (grupo espacial, tamaño de celda unidad y posiciones atómicas) se tomaron de los descritos por Smolin y Shepelev.<sup>11</sup> Los parámetros refinados fueron: background, cero, escala y parámetros de red. La Figura 4 muestra el diagrama experimental junto con el obtenido del refinamiento de la estructura así como la curva diferencia. El volumen de celda unidad calculado fue de  $581.33(1)$ , que es ligeramente inferior al obtenido para la muestra sin dopar

(581.48(1)) lo que indica la sustitución isomórfica de  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Dy}^{3+}$  en la celda unidad de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



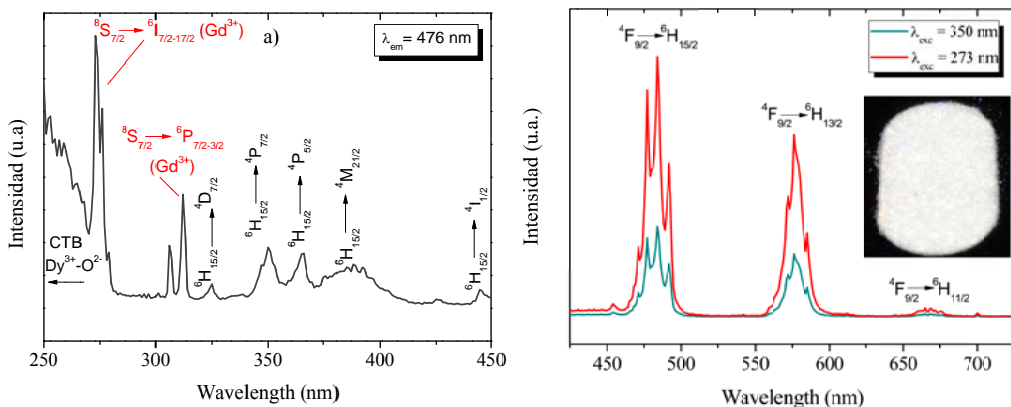
**Figura 4:** Diagrama de XRD experimental (círculos), calculado (línea continua) y curva diferencia, correspondiente a la composición  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:2\%\text{Dy}^{3+}$ . La posición de las reflexiones se indica a través de marcas verticales azules.  $R_{wp} = 5.88$ ,  $R_p = 4.13$ ,  $\chi^2 = 3.27$ .

## 4.2.2.- Estudio de luminiscencia

### 4.2.2.1.- Descripción de los espectros de excitación y emisión. Coordenadas cromáticas y CCT

El espectro de excitación de la muestra de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:1\%\text{Dy}^{3+}$ , monitorizando la emisión característica del  $\text{Dy}^{3+}$  a 476 nm, se muestra en la Figura 5a. Los espectros de excitación para el resto de las composiciones analizadas son muy similares a éste. Las bandas que aparecen en el intervalo 320-450 nm son debidas a la excitación directa del  $\text{Dy}^{3+}$  desde su estado fundamental ( $^6\text{H}_{15/2}$ ) hasta sus estados multipletes de alta energía ( $^4\text{D}_{7/2}$ ,  $^4\text{P}_{7/2}$ ,  $^4\text{P}_{5/2}$ ,  $^4\text{M}_{21/2}$ ,  $^4\text{I}_{15/2}$ ).<sup>36</sup> Por otra parte, el conjunto de bandas mucho más intensas y estrechas que las anteriores, situadas a 273 nm, 276 nm, 306 nm y 312 nm,

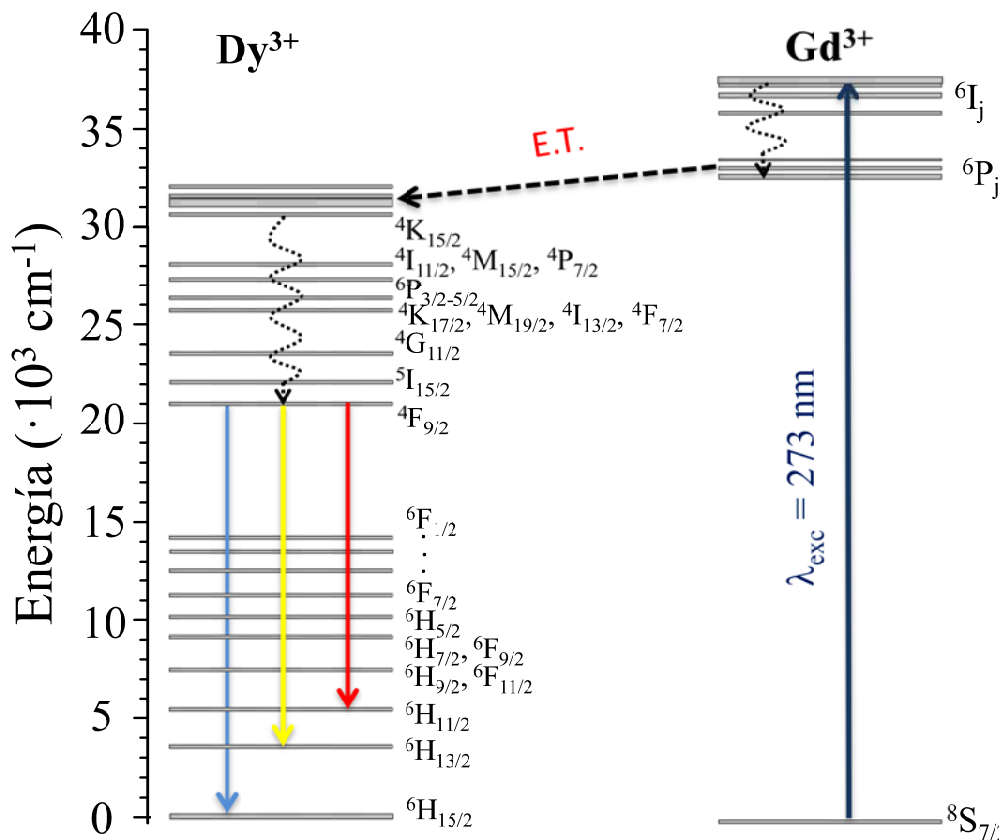
se asignan a las transiciones electrónicas desde el estado fundamental del Gd<sup>3+</sup> ( $^8S_{7/2}$ ) a sus niveles excitados  $^6I_{7/2-17/2}$  y  $^6P_{7/2-3/2}$ , respectivamente.<sup>37</sup>



**Figura 5:** a) Espectro de excitación registrado en la muestra  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:1% Dy<sup>3+</sup> monitorizando la emisión a 476 nm. b) Espectro de emisión para la misma muestra tras excitación a 350 nm y 273 nm. Se incluye además una fotografía de la emisión registrada bajo una  $\lambda_{exc} = 254$  nm, correspondiente a la CTB.

La presencia de dichas bandas en estos espectros, donde se está monitorizando la emisión del Dy<sup>3+</sup>, demuestra la transferencia de energía desde el Gd<sup>3+</sup> al Dy<sup>3+</sup>, que se esquematiza en la Figura 6. Finalmente, la banda ancha e incompleta que se observa a longitudes de ondas inferiores a 266 nm (el límite inferior del fluorímetro empleado es 250 nm) se denomina banda de transferencia de carga (CTB) y se debe a una transición electrónica permitida desde los orbitales llenos 2p de los aniones O<sup>2-</sup> a los orbitales 4f parcialmente ocupados de los cationes Dy<sup>3+</sup>.<sup>38</sup> Consecuentemente a la observación del espectro de excitación de la Figura 5a se ha elegido, para el registro de los espectros de emisión, una  $\lambda_{exc} = 273$  nm que corresponde a la banda de transferencia de energía Gd<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Dy<sup>3+</sup>. La elevada intensidad de esta banda, comparada con las de excitación directa del Dy<sup>3+</sup>, da lugar a una mayor intensidad de emisión, como se demuestra en la Figura 5b. El correspondiente espectro de emisión del fósforo  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:1%Dy<sup>3+</sup> se muestra en la Figura 5b. Los espectros correspondientes a las demás composiciones analizadas son, cualitativamente, muy similares a éste. El espectro está dominado por dos conjuntos de bandas bien definidas, uno en la región azul (460-500 nm), correspondiente a la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ , y otro en la región

amarilla del espectro visible (550-600 nm), debido a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . Por último, se puede observar una banda de baja intensidad en la región roja (650-680 nm), que corresponde a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ .



**Figura 6:** Esquema del proceso de transferencia de energía (E. T.) desde los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Dy}^{3+}$ .

La banda en la región azul está asociada a la transición de dipolo magnético y su intensidad no se ve afectada por la simetría local del catión  $\text{Dy}^{3+}$ . Sin embargo, la banda en la zona amarilla del espectro, asociada a la transición de dipolo eléctrico forzado, es hipersensible a la simetría del entorno del  $\text{Dy}^{3+}$  en la estructura cristalina. Al igual que en el caso del fósforo dopado  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ , que se analizó en el capítulo 6 de la presente Tesis Doctoral, se puede definir aquí el parámetro de asimetría ( $P_a$ ) del  $\text{Dy}^{3+}$  como la relación de intensidades integradas de las bandas de

transición de dipolo eléctrico forzado y la del dipolo magnético [ $(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2})/(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2})$ ]. El valor calculado para la anterior relación se encuentra entre 0.74 y 0.79 para el conjunto de muestras  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  (Tabla 1).

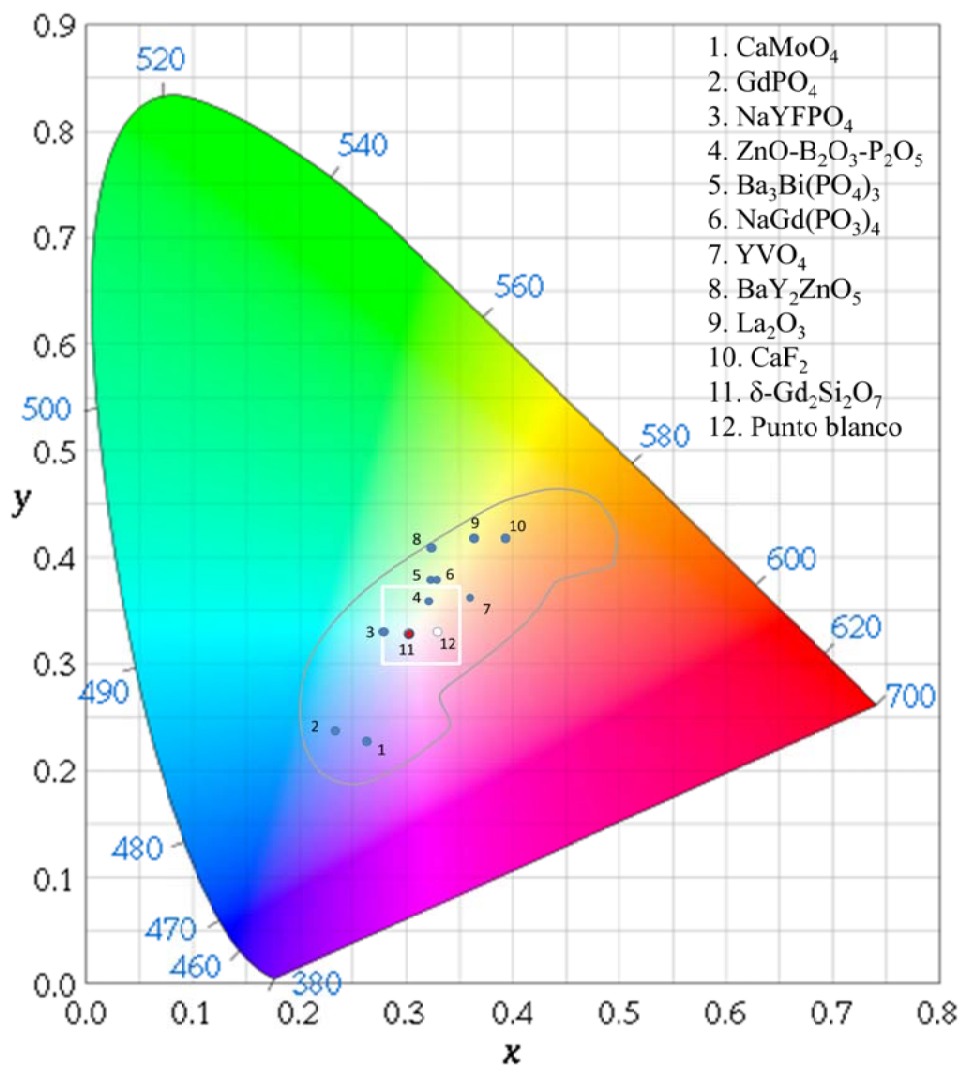
**Tabla 1:** Coordenadas cromáticas obtenidas para los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  calcinados a  $1600^\circ\text{C}$ .

%Dy <sup>3+</sup> en $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$P_a$	Coordenadas cromáticas		CCT (K)
		x	y	
0.5	0.74	0.303	0.327	7076.7
1.0	0.72	0.302	0.329	7111.0
2.0	0.79	0.308	0.334	6721.4

Como consecuencia de la similitud en los valores de la relación de asimetría del conjunto de las muestras dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$ , éstas presentan coordenadas cromáticas muy similares (Tabla 1). Además, la particular proporción exhibida entre las principales bandas de emisión del  $\text{Dy}^{3+}$  en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  hace que dichas coordenadas se sitúen claramente dentro de la región de luz blanca ideal del diagrama CIE, que se ha representado en la Figura 7 con un recuadro blanco.

Aunque la obtención de luz blanca en muestras monodopadas con  $\text{Dy}^{3+}$  se ha descrito en la bibliografía para distintas matrices como  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ <sup>39</sup> o  $\text{NaYFPO}_4$ ,<sup>40</sup> es importante señalar que no todas las matrices monodopadas con  $\text{Dy}^{3+}$  presentan emisión en la región de luz blanca ideal (Figura 7). Así, por ejemplo, Becerro et al.<sup>3</sup> y Khanna y Duta<sup>41</sup> observaron una luminiscencia blanco azulada en los sistemas  $\text{GdPO}_4:x\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{CaMoO}_4:x\text{Dy}^{3+}$ , respectivamente, mientras que Xu et al.<sup>42</sup> y Babu et al.<sup>43</sup> describieron la emisión de luz de color blanco-amarillento en el caso de las matrices  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaF}_2$  dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$ , respectivamente. El comportamiento diferente de estos fósforos en cuanto al color de la emisión puede explicarse teniendo en cuenta que sólo se observará color blanco para un valor determinado del parámetro de asimetría de luminiscencia. Este parámetro viene determinado por un conjunto amplio de factores que abarca desde la estructura cristalina de la matriz, y más concretamente el sitio de

simetría del  $\text{Dy}^{3+}$ , hasta la composición química del fósforo, la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y el tratamiento térmico al que puede haber sido sometida la muestra.<sup>16</sup>



**Figura 7:** Diagrama cromático en donde se han incluido las coordenadas cromáticas de la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.5\%\text{Dy}^{3+}$  (círculo rojo), junto con el punto de luz blanca ( $x = 0.33$ ;  $y = 0.33$ , círculo blanco). Además, se han incluido las coordenadas cromáticas observadas para otras matrices dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$  descritas en la bibliografía.

La temperatura correlacionada del color (CCT, del inglés *correlated color temperature*) en los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  se calculó usando la ecuación empírica

de McCamy<sup>44</sup> como se detalló en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral, obteniéndose valores de CCT comprendidos entre 6721 y 7111 K. En la Tabla 2 se muestran los valores de CCT para distintos fósforos de luz blanca basados en  $\text{Dy}^{3+}$  descritos en la bibliografía. La tabla muestra que la mayor parte de estos fósforos emiten luz blanca con una CCT inferior a 6000 K. Por tanto, una ventaja adicional del fósforo  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  es que emite luz blanca más fría (mayor CCT) que aquéllos y será útil, por tanto, en las aplicaciones que requieran este tipo de luz, como se comentó en la descripción de la CCT que se puede encontrar en el capítulo “Materiales y Métodos” de esta Tesis.

**Tabla 2:** Coordenadas cromáticas reportadas en la bibliografía para distintas matrices dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$ .

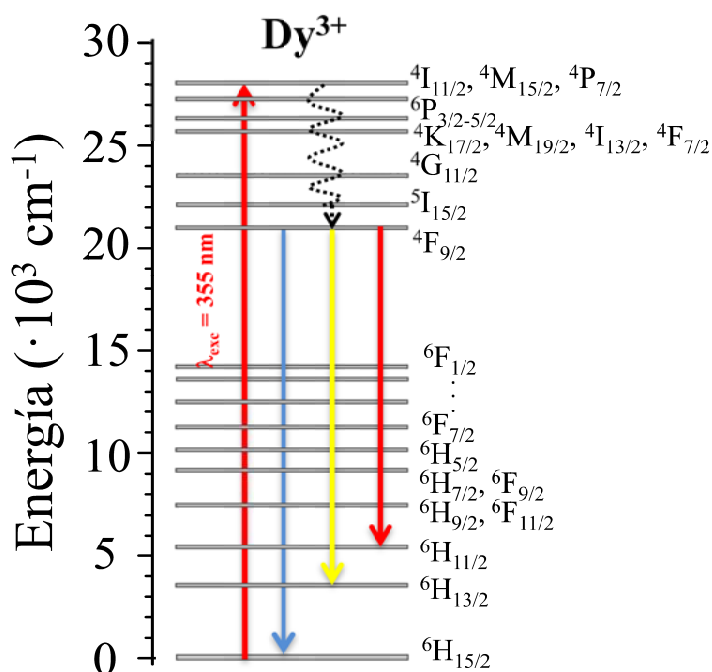
Matriz	Coordenadas CIE		CCT (K)
	$x$	$y$	
$\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ <sup>39</sup>	0.320	0.356	6019,7 <sup>a</sup>
$\text{GdPO}_4$ <sup>3</sup>	0.23	0.24	-
$\text{CaF}_2$ <sup>43</sup>	0.39	0.42	4125
$\text{CaMoO}_4$ <sup>41</sup>	0.26	0.23	-
$\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>42</sup>	0.364	0.421	4655.5 <sup>a</sup>
$\text{BaY}_2\text{ZnO}_5$ <sup>45</sup>	0.320	0.389	5936.1 <sup>a</sup>
$\text{YVO}_4$ (1100 °C) <sup>46</sup>	0.360	0.371	4566.9 <sup>a</sup>
$\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ <sup>47</sup>	0.322	0.381	5879.6 <sup>a</sup>
$\text{NaYFPO}_4$ <sup>48</sup>	0.276	0.333	8656 <sup>a</sup>
$\text{YPO}_4$ <sup>49</sup>	0.34	0.31	5520-7060 <sup>b</sup>
	0.36	0.42	4341-5520 <sup>b</sup>
$\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$ <sup>50</sup>	0.33	0.38	5591 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> El valor de CCT (K) mostrado se corresponde al valor calculado en la presente tesis doctoral mediante la aplicación de la ecuación de McCamy.<sup>44</sup>

<sup>b</sup> Los autores describieron una dependencia entre la coordenada de la emisión y la temperatura de calcinación de la matriz.

#### 4.2.2.2.- Dinámica de la luminiscencia: Concentración óptima de dopado

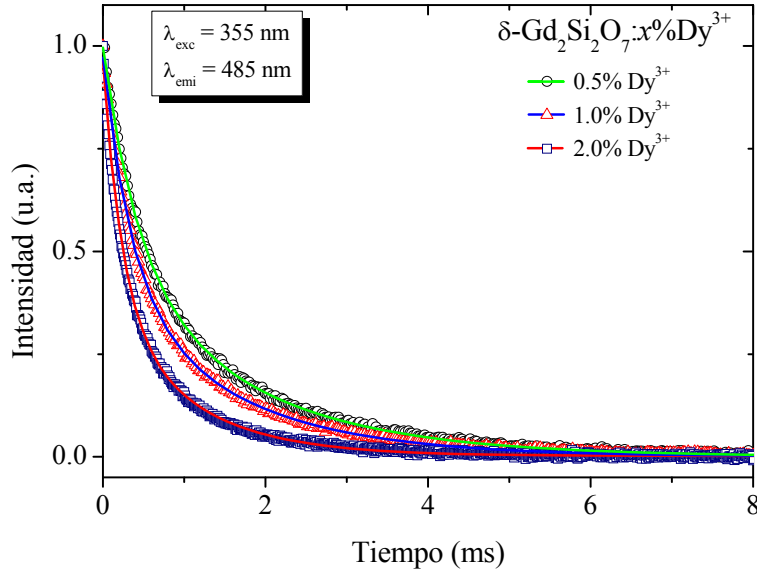
Si bien los espectros de emisión para todas las composiciones sintetizadas del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot x\text{Dy}^{3+}$  son cualitativamente muy similares entre sí, y consecuentemente todos los fósforos emiten luz blanca, es importante determinar la concentración óptima de  $\text{Dy}^{3+}$  en el fósforo. Para ello se procedió al estudio de la dinámica de la luminiscencia mediante el registro de las curvas de decaimiento para las emisiones  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (azul) y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (amarillo). Para ello, se excitaron los fósforos mediante una  $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$  proporcionada por el tercer armónico del láser pulsado Nd:YAG. Esta excitación consigue poblar eficazmente el multiplete  ${}^4\text{P}_{7/2}$  desde donde se produce la población del estado  ${}^4\text{F}_{9/2}$  a través de un mecanismo de relajación no radiativa como se esquematiza en la Figura 8.



**Figura 8:** Esquema de los procesos radiativos y no radiativos que ocurren tras una excitación pulsada de 352 nm en los iones  $\text{Dy}^{3+}$ .

Ambas emisiones exhibieron una evolución temporal muy similar y en la Figura 9 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de decaimiento obtenidas para la banda de emisión correspondiente a la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ .





**Figura 9:** Curvas de decaimiento monitorizando la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (485 nm) característica del  $\text{Dy}^{3+}$  para los fósforos  $\delta\text{-Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$ , tras excitación pulsada a 355 nm. Los símbolos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan los ajustes realizados sobre dichos datos mediante una función biexponencial ( $R^2 > 0.998$ ).

Las curvas pudieron ajustarse adecuadamente usando una función biexponencial según la ecuación siguiente:

$$I(t) = I_{01}\exp(-t/\tau_1) + I_{02}\exp(-t/\tau_2) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

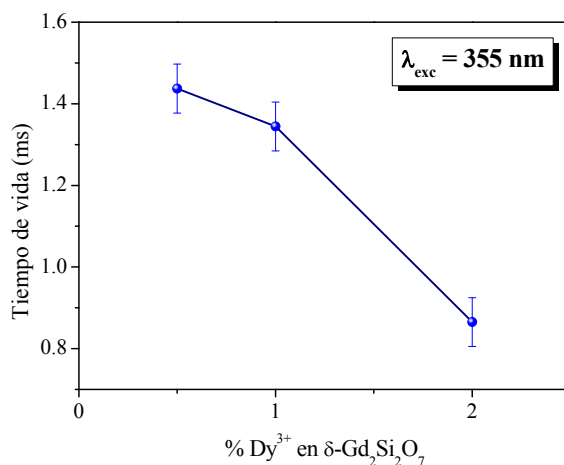
donde  $I$  es la intensidad de la luminiscencia en cada tiempo  $t$ ,  $I_0$  es la intensidad de la luminiscencia a tiempo cero,  $t$  es el tiempo tras la excitación y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento. Los valores de tiempos de vida característicos promedio,  $\langle\tau\rangle$ , se calcularon siguiendo la ecuación 7.2, y se indican en la Tabla 3 y en la Figura 10.

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int_0^\infty tI(t)dt}{\int_0^\infty I(t)dt} = (\tau_1^2 I_{01} + \tau_2^2 I_{02}) / (\tau_1 I_{01} + \tau_2 I_{02}) \quad (\text{Ec. 7.2})$$

**Tabla 3:** Tiempos de vida calculados para la emisión  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (485 nm) de los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$ .

%Dy <sup>3+</sup> en $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (485 nm)		
	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	$\langle \tau \rangle$ (ms)
<b>0.5</b>	1.72 (48%)	0.43 (51%)	<b>1.45</b>
<b>1</b>	1.55 (47%)	0.35 (50%)	<b>1.32</b>
<b>2</b>	1.07 (36%)	0.24 (60%)	<b>0.84</b>

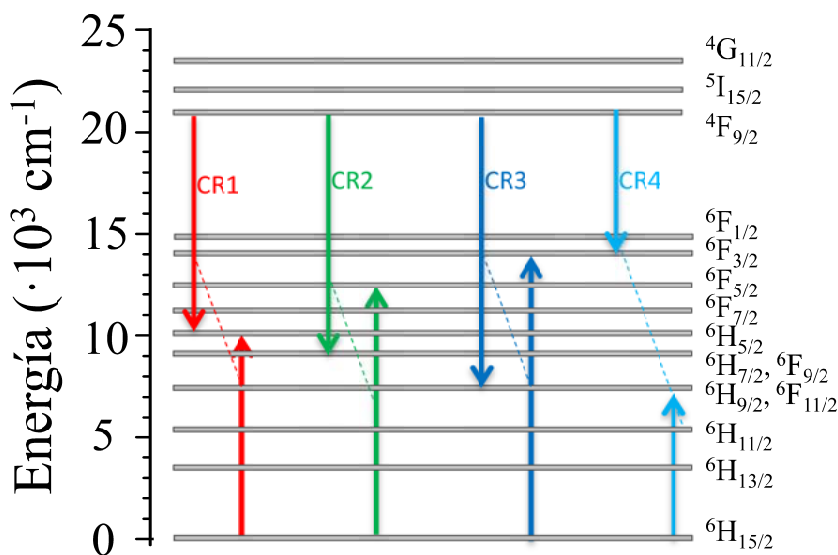
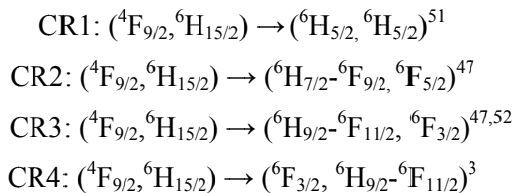
El tiempo de vida media máximo corresponde a la muestra dopada con un 0.5% de Dy<sup>3+</sup> ( $\tau = 1.45$  ms). A concentraciones superiores a ésta se observa un descenso abrupto del valor de tiempo de vida hasta un valor de  $\tau = 0.84$  ms cuando la concentración de Dy<sup>3+</sup> es del 2.0%, indicando una disminución de la eficiencia de la luminiscencia, debido al efecto de desactivación por concentración. Durante este proceso, la probabilidad de que dicha energía sea captada por centros desactivadores aumenta y por tanto la intensidad de las emisiones disminuye.



**Figura 10:** Tiempos de vida media obtenidos para los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  tras excitación a 355 nm. Las barras de error se corresponden con la mayor diferencia observada entre los tiempos de vida media calculados para las emisiones a 485 nm y 577 nm.

Además, la distribución energética de los niveles  $4f$  en el Dy<sup>3+</sup>, permite fenómenos de desactivación adicionales a través de los siguientes mecanismos de relajación cruzada,

esquemáticos en la Figura 11, y que se favorecen a medida que aumenta la concentración de iones Dy<sup>3+</sup> en el sistema:



**Figura 11:** Esquema de los posibles fenómenos de relajación cruzada que pueden afectar a las emisiones desde el nivel  ${}^4\text{F}_{9/2}$  del Dy<sup>3+</sup>

Por lo tanto, atendiendo a los valores de tiempo de vida de las emisiones se puede concluir que el nivel de dopado óptimo con Dy<sup>3+</sup> en la matriz  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es del 0.5%. Generalmente, para una matriz dada, el nivel óptimo de dopado con Dy<sup>3+</sup> se alcanza a concentraciones inferiores a las descritas para los activadores Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>.<sup>3,53</sup>

#### 4.3.- Fósforo de luz blanca de $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bidopado con Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>.

La búsqueda de luz blanca a partir de un fósforo basado en la matriz  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bidopada con Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> con objeto de obtener un fósforo de luz blanca de amplio rango espectral, requirió un estudio previo de los correspondientes monodopados

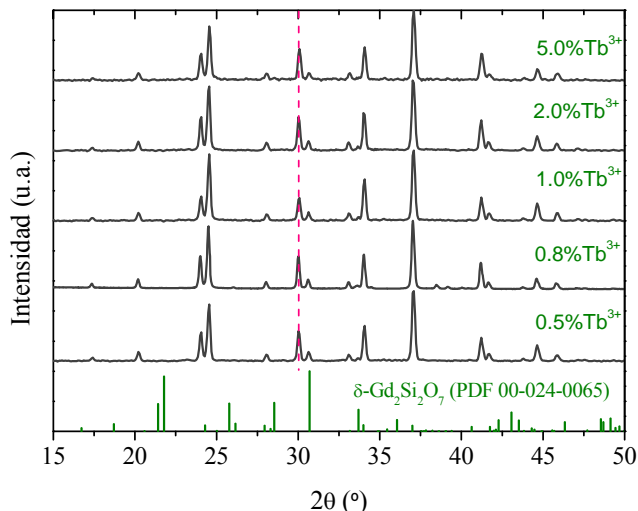
( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:y\text{Tb}^{3+}$ ) con objeto de analizar el efecto de la concentración de cada dopante sobre la cromaticidad de la emisión. Dicho estudio, que no se encontró en la bibliografía consultada para la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , tiene pues valor en sí mismo ya que describe la síntesis y propiedades luminiscentes de dos nuevos fósforos de luz coloreada.

#### 4.3.1.- Estudio de los fósforos monodopados $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$

Como se comentó en la introducción de este capítulo, es bien conocido que, en determinadas matrices, el dopado con  $\text{Tb}^{3+}$  en baja concentración permite la emisión tanto en la zona verde como en la azul del espectro visible. Con objeto de conocer el efecto de la concentración de Tb sobre la cromaticidad de la emisión de la matriz de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , se sintetizaron geles con concentraciones de  $\text{Tb}^{3+}$  desde 0.5% hasta 5% molar que fueron posteriormente calcinados a 1600°C durante 48 horas, siguiendo el método detallado en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral.

##### 4.3.1.1.- Estudio de XRD

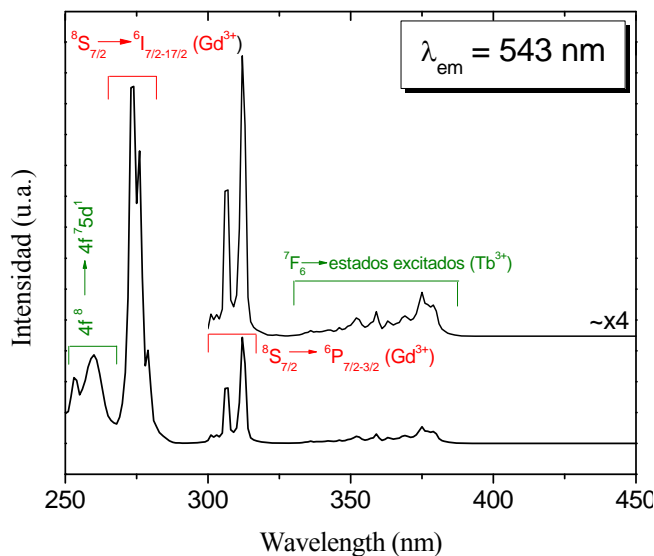
La Figura 12 muestra los diagramas de DRX de las muestras de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$  sintetizadas. Todos ellos se corresponden con el patrón de difracción de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-024-0065).<sup>11</sup> El hecho de que el Gd y el Tb son elementos vecinos en la tabla periódica, hace que los diagramas de DRX sean muy similares entre sí, tanto en posición como en intensidad relativa de las reflexiones. Como consecuencia, el volumen de celda unidad es muy similar para contenidos bajos de  $\text{Tb}^{3+}$ , mientras este disminuye ligeramente cuando el porcentaje de dopado asciende al 5% ( $582.23(1) \text{ \AA}^3$  para la muestra sin dopar frente a  $582.08(2) \text{ \AA}^3$  para la dopada con 5%  $\text{Tb}^{3+}$ ), lo que demuestra la sustitución isomórfica efectiva de Gd por Tb en la estructura cristalina de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 12:** Intervalo representativo de los diagramas de XRD de los miembros del sistema  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xTb<sup>3+</sup>. Se han añadido líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las señales. Las reflexiones del patrón de  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-024-0065)<sup>11</sup> se han añadido en la parte inferior de la figura.

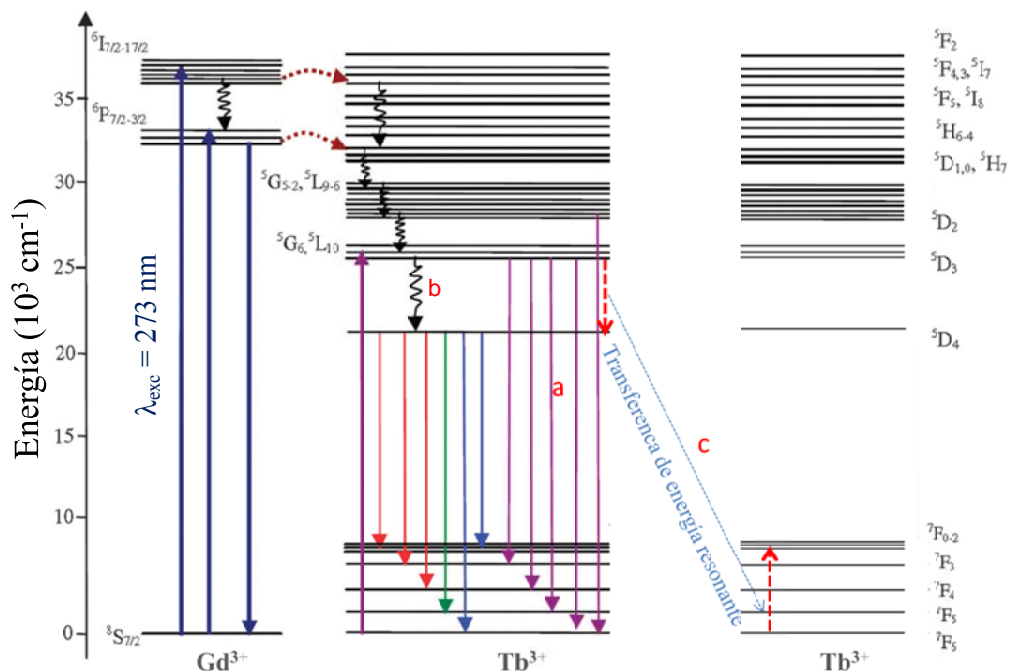
#### 4.3.1.2.- Estudio de luminiscencia

La Figura 13 muestra el espectro de excitación de  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:1%Tb<sup>3+</sup>, monitorizando la emisión característica del Tb<sup>3+</sup> a 543 nm. Los espectros registrados para el resto de composiciones sintetizadas son cualitativamente muy similares a este. El conjunto de bandas de baja intensidad, que aparece en el intervalo comprendido entre 300 nm y 400 nm, se corresponde con las transiciones directas entre niveles 4f del ion Tb<sup>3+</sup>, concretamente desde el estado fundamental <sup>7</sup>F<sub>6</sub> a los estados excitados <sup>5</sup>D<sub>4-0</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6-2</sub>, <sup>5</sup>L<sub>4-0</sub>, <sup>5</sup>H<sub>7</sub>.<sup>37</sup> Por otro lado, las bandas estrechas e intensas en la región 267-325 nm se asignan a las transiciones electrónicas desde el nivel basal del Gd<sup>3+</sup> (<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>) a sus niveles excitados <sup>6</sup>I<sub>7/2</sub> (273 nm), <sup>6</sup>I<sub>17/2</sub> (266 nm), <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> (306 nm) y <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> (312 nm).<sup>37</sup> Su presencia en este espectro, donde se está monitorizando la emisión del Tb<sup>3+</sup>, demuestra la existencia de la transferencia de energía desde el Gd<sup>3+</sup> al Tb<sup>3+</sup>.<sup>37</sup> Por último, las dos bandas anchas centradas a 253 nm y 260 nm son debidas a las transiciones 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> del Tb<sup>3+</sup>, permitidas por paridad.<sup>8,54,55</sup>



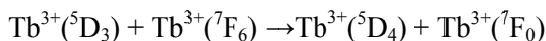
**Figura 13:** Espectro de excitación registrado para la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:1\%Tb}^{3+}$  monitorizando la emisión a 543 nm.

Para comprender los espectros de emisión, que se mostrarán a continuación, es necesario primero conocer los procesos de despoblación de los distintos niveles del ion  $\text{Tb}^{3+}$  tras excitación con luz UV. La Figura 14 muestra, de manera esquemática, los niveles energéticos del  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , así como los posibles procesos de transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  y los caminos de despoblación tanto radiativos como no radiativos del  $\text{Tb}^{3+}$ .<sup>37</sup> La transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  puebla los niveles de alta energía de los iones  $\text{Tb}^{3+}$ , los cuales comienzan a despoblarse de manera no radiativa hasta que los electrones llegan al multiplete  $^5\text{D}_3$  del  $\text{Tb}^{3+}$ . Desde este estado, la evolución de la población de electrones puede seguir 3 caminos diferentes. El primero de ellos es volver hasta los estados basales ( $^7\text{F}_i$ ) del  $\text{Tb}^{3+}$  mediante un proceso radiativo (mecanismo a). El segundo, consiste en un proceso de relajación no radiativo hasta el estado  $^5\text{D}_4$  del  $\text{Tb}^{3+}$  (mecanismo b). Una vez poblado el estado  $^5\text{D}_4$  mediante este segundo proceso, se puede producir un proceso de relajación radiativo hasta los niveles fundamentales  $^7\text{F}_i$  del  $\text{Tb}^{3+}$ . El tercer mecanismo de despoblación del nivel  $^5\text{D}_3$  es la relajación cruzada con  $^5\text{D}_4$  (mecanismo c) que puede ocurrir porque la diferencia de energía entre los niveles  $^5\text{D}_3$  y  $^5\text{D}_4$  del  $\text{Tb}^{3+}$  ( $5600 \text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar a la que



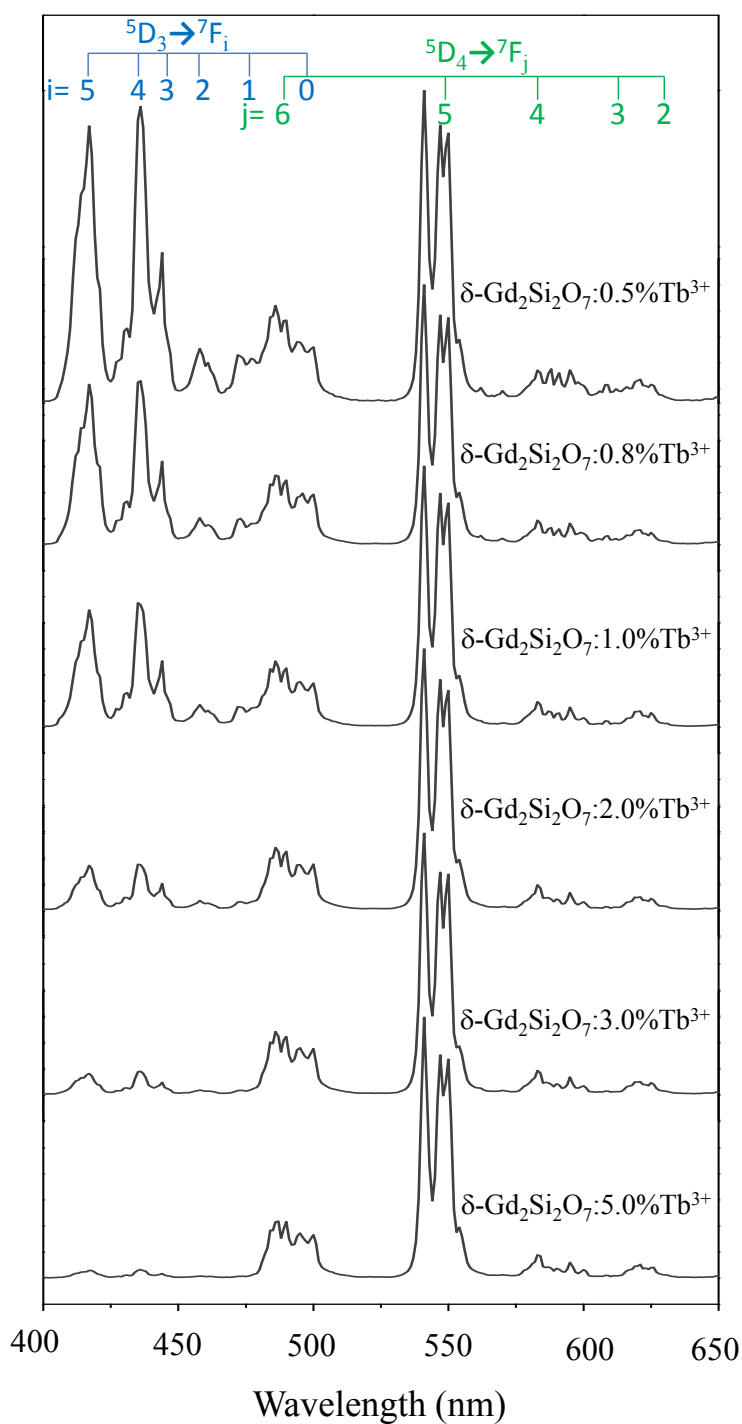
**Figura 14:** Esquema del proceso de transferencia de energía desde los iones Gd<sup>3+</sup> a los iones Tb<sup>3+</sup>.<sup>37</sup>

existe entre sus niveles  ${}^7F_0$  y  ${}^7F_6$  ( $5800\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>8,18,22,54,55</sup> como se muestra en la Figura 14. Así, cuando la concentración de Tb<sup>3+</sup> alcanza un valor determinado que permite que dos iones Tb<sup>3+</sup> se encuentren cercanos entre sí, puede tener lugar un fenómeno de resonancia donde la relajación desde el estado  ${}^5D_3$  al  ${}^5D_4$  en un ion Tb<sup>3+</sup> se acople a la excitación desde el estado  ${}^7F_6$  al estado  ${}^7F_0$  en un Tb<sup>3+</sup> vecino, según el siguiente mecanismo:



Finalmente, la despoblación del nivel  ${}^7F_0$  se produce mediante un proceso no radiativo, siendo esa energía posiblemente disipada por fonones.<sup>18</sup>

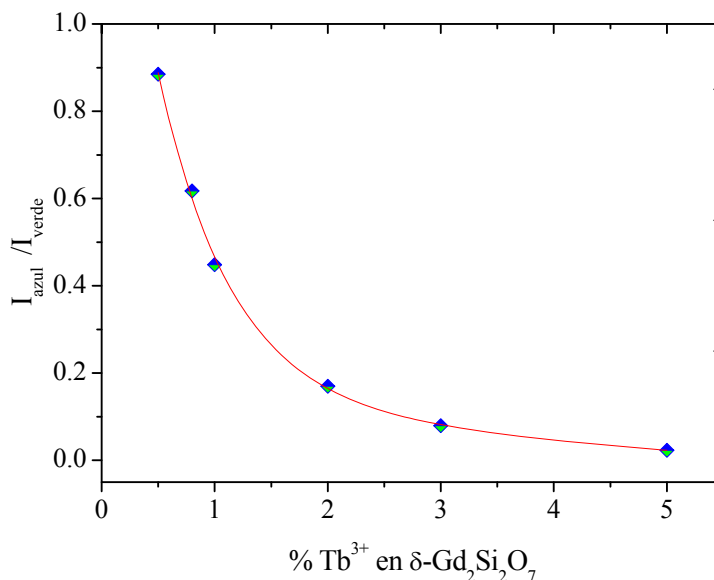
Los espectros de emisión de todas las muestras  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xTb<sup>3+</sup> sintetizadas se han incluido en la Figura 15, normalizados a la intensidad de la banda a 541 nm. Todos ellos se registraron excitando con una longitud de onda de 273 nm, correspondiente a la banda de transferencia de energía Gd<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>. Los espectros son similares entre sí



**Figura 15:** Espectros de emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$ ) registrados en las muestras del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ .

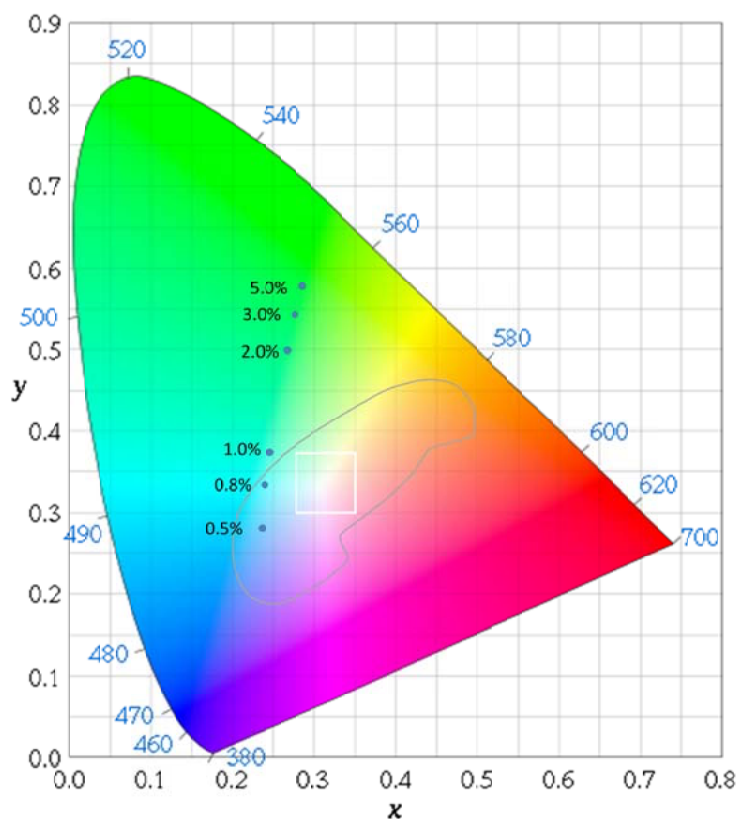


cualitativamente, es decir, todos ellos exhiben conjuntos de bandas en las mismas posiciones debidas a los procesos de relajación radiativos descritos anteriormente. Así, el conjunto de bandas que aparece en el intervalo de 400-475 nm (región azul del espectro visible) es debido a las transiciones electrónicas  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) del  $\text{Tb}^{3+}$ , mientras que las bandas que se sitúan en el intervalo 480-630 nm se asignan a las transiciones electrónicas  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_i$  ( $i = 2, 3, 4, 5, 6$ ) del  $\text{Tb}^{3+}$ . Sin embargo, el análisis comparativo de los espectros muestra, claramente, una variación relativa de la intensidad de las bandas  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_i$  y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_i$  con el contenido en  $\text{Tb}^{3+}$ , de manera que la intensidad de las bandas en la zona azul del espectro disminuye a medida que aumenta el contenido en  $\text{Tb}^{3+}$  del fósforo. La Figura 16 muestra los valores de la relación de áreas correspondientes a las emisiones  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  frente a la concentración de  $\text{Tb}^{3+}$  en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La gráfica presenta un claro decaimiento exponencial de forma que a concentraciones de  $\text{Tb}^{3+} > 1\%$  la relación se encuentra por debajo de 0.5, indicando una emisión en el azul muy pobre. Este hecho se debe a la presencia de fenómenos de relajación cruzada, descrito anteriormente, que favorece la despoblación del nivel  $^5\text{D}_3$  disminuyendo, por tanto, la emisión en el azul.



**Figura 16:** Variación relativa de la intensidad integrada de las bandas de emisión correspondientes a las transiciones  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (azul) y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (verde) frente al contenido de  $\text{Tb}^{3+}$  en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $x\text{Tb}^{3+}$ .

Por lo tanto, aprovechando el proceso de relajación cruzada, es posible modificar la cromaticidad de la luminiscencia exhibida por los fósforos de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ , mediante el cambio en la concentración de  $\text{Tb}^{3+}$ . Efectivamente, la Figura 17 muestra el cambio drástico en las coordenadas cromáticas con el contenido en  $\text{Tb}^{3+}$  desde el azul-turquesa, para muestras con bajos contenidos en  $\text{Tb}^{3+}$ , hasta el verde, cuando el contenido de  $\text{Tb}^{3+}$  es superior al 1%. El valor de dichas coordenadas se muestra también en la Tabla 4.



**Figura 17:** Coordenadas cromáticas CIE obtenidas para distintos fósforos pertenecientes al sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\%\text{Tb}^{3+}$ .

Una vez demostrado que es posible obtener emisión tanto en el verde como en el azul cuando la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se dopa con  $\text{Tb}^{3+}$  en concentraciones molares  $\leq 1\%$ , se procede a continuación a analizar el comportamiento luminiscente de la misma matriz monodopada con  $\text{Eu}^{3+}$ . Este lantánido, en la proporción adecuada, proporcionará la

emisión en el rojo necesaria para la obtención, finalmente, del fósforo de luz blanca ideal  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ .

**Tabla 4.** Coordenadas cromáticas obtenidas para los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ .

%Tb <sup>3+</sup> en $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Coordenadas cromáticas	
	x	y
0.5	0.233	0.284
0.8	0.236	0.337
1.0	0.242	0.375
2.0	0.261	0.493
3.0	0.274	0.547
5.0	0.283	0.583

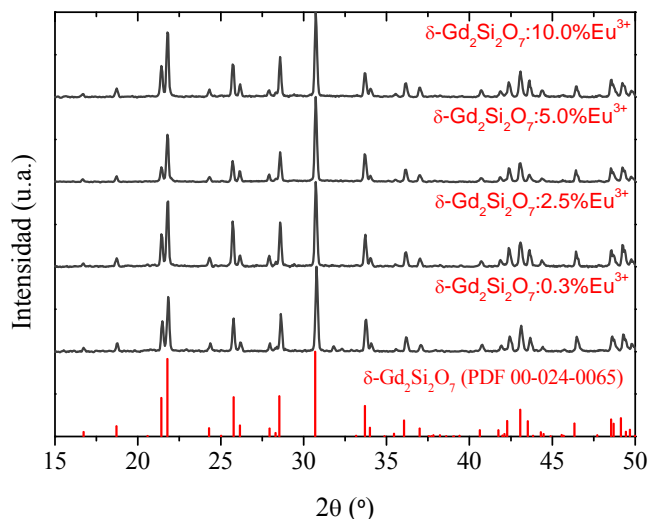
#### 4.3.2.- Estudio de los fósforos monodopados $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$

Se sintetizaron geles del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  con  $x = 0.3\% - 10\%$  de  $\text{Eu}^{3+}$  los cuales fueron posteriormente calcinados a  $1600^\circ\text{C}$  durante 48 horas, siguiendo el método de síntesis que se detalló en el capítulo “Materiales y Métodos” de la presente Tesis Doctoral.

##### 4.3.2.1.- Estudio de XRD de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$

La Figura 18 muestra los diagramas de difracción de todas las muestras sintetizadas de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  tras calcinación a  $1600^\circ\text{C}$ . Todos los diagramas se corresponden con el patrón de difracción de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF 00-024-0065),<sup>11</sup> no observándose variaciones apreciables en la posición e intensidad relativa de las reflexiones. Este hecho se explica, como en los casos de los dopados anteriores con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , tanto por el bajo nivel de dopado empleado como por la proximidad, en la tabla periódica, del Gd y el Eu, con la consecuente similitud en sus radios iónicos ( $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.01 \text{ \AA}$  en coordinación VII),<sup>34</sup> y en sus factores de dispersión de rayos X.<sup>35</sup> En consecuencia, se espera que el volumen de celda unidad sea muy similar al de la matriz pura para el intervalo de dopado empleado. En efecto, los volúmenes de celda unidad, calculados a partir del refinamiento de las estructuras mediante el método

Rietveld e incluidos en la Tabla 5, son prácticamente idénticos entre sí, y solo es posible apreciar diferencias apreciables a elevados niveles de dopado.



**Figura 18:** Intervalo representativo de los diagramas de XRD obtenidos para los miembros del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$ . En la parte inferior de la figura se han incluido las reflexiones del patrón PDF 00-024-0065,<sup>11</sup> correspondiente a  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

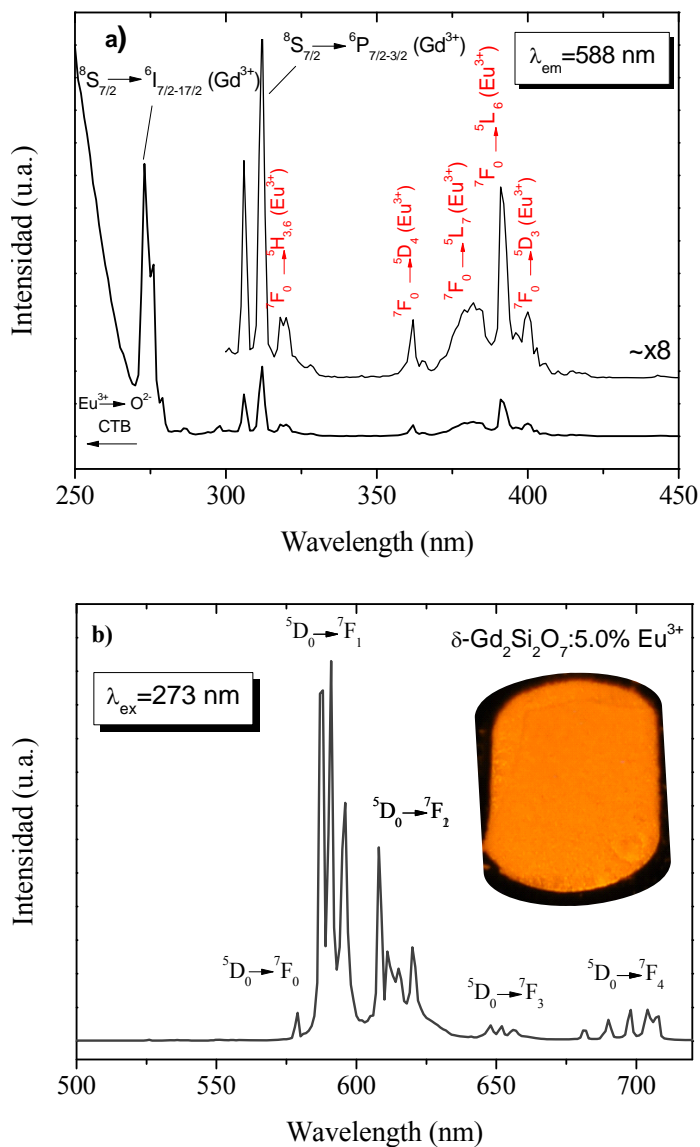
**Tabla 5:** Parámetros de celda unidad de distintos fósforos del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$ . Los números entre paréntesis indican la desviación estándar del cálculo.

% $\text{Eu}^{3+}$ en $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	13.8691(2)	5.05519(6)	8.30459(9)	582.23(1)
5%	13.8726(1)	5.0553(7)	8.3075(1)	582.63(1)
10%	13.8754(2)	5.05649(7)	8.3094(1)	582.99(1)

#### 4.3.2.2.- Estudio de luminiscencia de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$

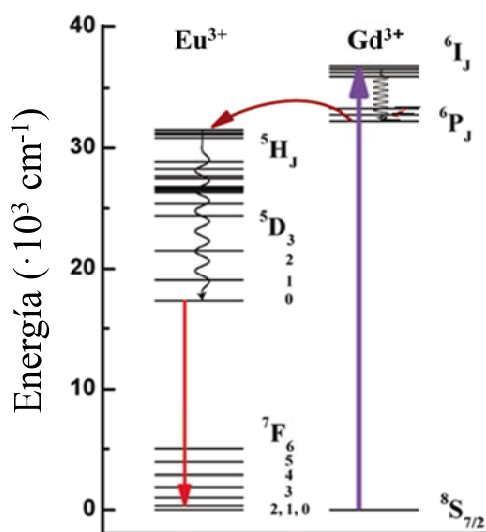
El espectro de excitación del fósforo  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:5%Eu}^{3+}$  se muestra en la Figura 19a. Los espectros correspondientes al resto de composiciones analizadas son muy similares a este. El espectro de emisión de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:xEu}^{3+}$  muestra, en la zona de más baja energía (320 nm - 400 nm) un conjunto de bandas de baja intensidad correspondientes a los tránsitos electrónicos que tienen lugar entre el estado fundamental del  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^7\text{F}_0$ , y sus estados multipletes de alta energía  $^5\text{H}_{3,6}$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_7$ ,  $^5\text{L}_6$

y  $^5\text{D}_3$ ,<sup>56</sup> siendo la transición  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (392 nm) la de mayor probabilidad, lo cual se refleja en su mayor intensidad relativa.



**Figura 19:** a) Espectro de excitación correspondiente al fósforo  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$  monitorizando la emisión característica del  $\text{Eu}^{3+}$  a 588 nm. b) Espectro de emisión de los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$  bajo una  $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$ . Fotografía de la emisión registrada bajo una  $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ , correspondiente a la CTB.

En el intervalo 270 nm – 320 nm del espectro se puede observar un conjunto de bandas de excitación más intensas y estrechas que las anteriores y que se asignan a las transiciones electrónicas desde el estado fundamental del  $\text{Gd}^{3+}$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) a sus niveles excitados  $^6\text{I}_{7/2-17/2}$  y  $^6\text{P}_{7/2-3/2}$ .<sup>37</sup> Su presencia en este espectro, donde se está monitorizando la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$ , confirma que está teniendo lugar un proceso de transferencia de energía desde el  $\text{Gd}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$ , como se indicó en la introducción de este capítulo. Por último, en la zona de mayor energía del espectro (250-265 nm) se puede observar la caída de una intensa banda de excitación (CTB) debida a la transferencia de carga desde el orbital completamente ocupado  $2p$  del anión  $\text{O}^{2-}$  a los orbitales  $4f$  parcialmente ocupados del catión  $\text{Eu}^{3+}(f^6)$ , cuyo máximo se encuentra a  $\lambda < 250$  nm.<sup>57,58,59</sup>



**Figura 20:** Esquema del proceso de transferencia de energía desde los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

El espectro de emisión de la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:5.0\%\text{Eu}^{3+}$ , registrado a la  $\lambda_{\text{exc}}$  correspondiente a la banda ET  $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  (273 nm), se muestra en la figura 19b. Los espectros registrados para el resto de composiciones de este sistema son cualitativamente muy similares a éste. Como se explicó en el caso de los fósforos  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$ , que fueron objeto de estudio en el capítulo III.4, la ausencia de

emisiones a longitudes de onda inferiores a 575 nm se debe a la existencia de procesos de relajación no radiativos desde niveles superiores (Figura 20), que están favorecidos en el caso de matrices cuya energía del fonón es elevada, como es el caso de la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>60</sup>

Por otra parte, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 578 nm y 750 nm, los espectros de emisión de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$  presentan una serie de bandas características de  $\text{Eu}^{3+}$  que se asignan a las distintas transiciones electrónicas del ion  $\text{Eu}^{3+}$  entre los estados  $^5\text{D}_0$  y  $^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ ).<sup>3</sup> Su posición en el espectro visible confiere a las muestras una fuerte luminiscencia rojo-anaranjada, como se observa en la fotografía de la Figura 19b, que se tomó iluminando la muestra  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:5.0\%\text{Eu}^{3+}$  con una  $\lambda = 254$  nm. Como se observó en los fósforos de  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$ , aparece una banda situada a 579 nm, que se asocia a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ . En el capítulo III.4 se comentó que esta transición presenta la particularidad de que sólo se observa cuando los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están situados en una posición cristalográfica cuya simetría puntual es distinta a la cúbica y carece de centro de inversión, es decir, en posiciones con alguna de las siguientes simetrías puntuales:  $C_{6v}$ ,  $C_6$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_3$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_4$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_2$ ,  $C_5$ ,  $C_1$ .<sup>61</sup> Los sitios del  $\text{Eu}^{3+}$  en la celda unidad de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  poseen simetría puntual  $C_1$ ,<sup>11</sup> y ello permite la observación de la banda correspondiente a dicha transición.

La banda correspondiente a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (localizada entre 580 nm y 600 nm) es la más intensa del espectro de emisión de los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{3+}$  y se conoce como transición de dipolo magnético. Por su parte, la banda que aparece entre 600 nm y 640 nm corresponde a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  y se conoce como transición de dipolo eléctrico forzado. Si bien la transición de dipolo magnético es independiente de la simetría de los sitios de  $\text{Eu}^{3+}$ , como ya se comentó en el capítulo III.4 de la presente Tesis Doctoral, la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es hipersensible a dicha simetría, de acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt.<sup>62,63</sup> Así, por lo general, en aquellos casos en que el  $\text{Eu}^{3+}$  se sitúa en un sitio no centrosimétrico (es decir, sin centro de inversión) la transición

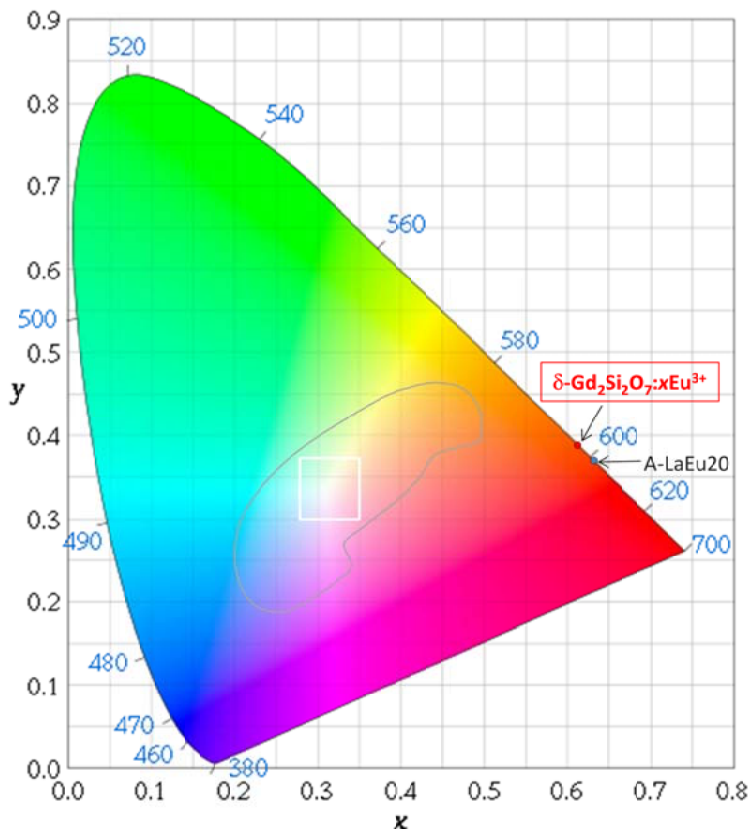
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  domina el espectro.<sup>61</sup> Sin embargo, a pesar de que la simetría del sitio donde se aloja el  $\text{Eu}^{3+}$  en la celda unidad de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es  $C_1$  (sin centro de inversión), se observa en el espectro de la Figura 19b que la intensidad de la banda del dipolo eléctrico ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) es inferior a la del dipolo magnético ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ). Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta que la intensidad de la transición hipersensible depende de la polarizabilidad de los aniones que rodean al  $\text{Eu}^{3+}$ , de manera que la intensidad relativa de dicha transición disminuye cuando aumenta dicha polarizabilidad.<sup>61</sup> Así, pese a que en ambos polimorfos ( $\text{A-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) los sitios de tierra rara presentan simetría puntual  $C_1$ , sus entornos químicos son distintos (diferentes poliedros de coordinación, distintas longitudes de enlace Eu-O y ángulos O-Eu-O, etc). Estas diferencias podrían producir una variación en la polarizabilidad de los oxígenos, modificando así la intensidad de la transición hipersensible. Como consecuencia de la mayor intensidad de la transición de dipolo magnético, el parámetro de asimetría para el catión  $\text{Eu}^{3+}$ , que ya se definió en el capítulo III.4, resultó ser inferior a la unidad para todas las composiciones  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  analizadas (Tabla 6). Este valor contrasta con los obtenidos para los fósforos pertenecientes al sistema  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $> 1$  en todos los casos), descritos en el capítulo III.4. El valor de dicho parámetro aumenta ligeramente conforme aumenta el contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  en los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  como consecuencia de la variación producida en la red cristalina conforme aumenta la sustitución de  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabla 6:** Parámetros cromáticos obtenidos para los distintos fósforos del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ .

%Eu <sup>3+</sup> en $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Parámetro de asimetría	Coordenadas cromáticas	
		x	y
0.3	0.40	0.603	0.385
1.0	0.42	0.605	0.389
2.5	0.47	0.607	0.393
5.0	0.48	0.608	0.391
10.0	0.51	0.608	0.391



No obstante, pese a la ligera variación observada para los parámetros de asimetría en el sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  las coordenadas cromáticas calculadas a partir de los espectros de emisión no cambian notablemente con el contenido en  $\text{Eu}^{3+}$  (Tabla 5).



**Figura 21:** Coordenadas CIE obtenidas para los fósforos del sistema  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  bajo una  $\lambda_{\text{ex}} = 273$  nm. El tamaño del punto engloba las variaciones cromáticas observadas con la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  en el sistema. Se incluye el punto cromático obtenido para el fósforo  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:20\%\text{Eu}^{3+}$  (A-LaEu20).

Dichas coordenadas difieren en la tercera cifra decimal para el conjunto de composiciones  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  y su valor promedio es  $x = 0.61$ ,  $y = 0.39$ , el cual se ha representado en el diagrama cromático CIE de la Figura 21. Las coordenadas aparecen, efectivamente en la zona de color rojo-anaranjado, mientras que las de los fósforos  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  estudiados en el capítulo III.4, se desplazan hacia la zona más roja del triángulo cromático. Esta diferencia de cromaticidad se debe a los distintos parámetros de asimetría comentados: mientras que en  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  la

transición que domina el espectro es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (zona roja del espectro visible), en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}$  el espectro de emisión está dominado por la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  que se localiza en la zona anaranjada del mismo.

Se puede concluir, a la vista de los resultados presentados en esta sección, que:

- La matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es susceptible de ser dopada con  $\text{Eu}^{3+}$ , de manera que el  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye isomórficamente al  $\text{Gd}^{3+}$ .

- El dopado de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{Eu}^{3+}$  en un rango de concentraciones 0.3-10% da lugar, en todos los casos, a un fósforo que emite luz rojo-anaranjada tras iluminación con luz UV y cuyas coordenadas cromáticas prácticamente no varían con el contenido en  $\text{Eu}^{3+}$ .

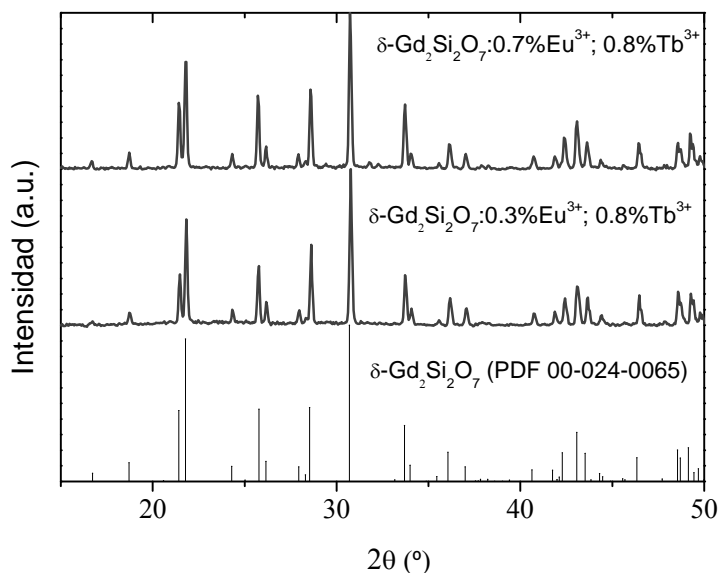
#### 4.3.3.- Síntesis de un fósforo emisor de luz blanca basado en la matriz $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bidopada con $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$ .

Con base en los resultados presentados en las secciones anteriores, se ha procedido a continuación a la síntesis de fósforos de  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bidopados con  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Las concentraciones molares de  $\text{Tb}^{3+}$  se mantuvieron siempre en el rango 0.5 – 1.0 %, con objeto de mantener la emisión en la zona azul del espectro, y se fue añadiendo sistemáticamente  $\text{Eu}^{3+}$  hasta obtener un fósforo emisor de luz blanca ideal, es decir, con coordenadas cromáticas en el rango  $x = 0.28 - 0.35$ ,  $y = 0.30 - 0.37$ .<sup>64</sup> El método de síntesis fue similar al empleado en las secciones anteriores, de manera que los xerogeles obtenidos del proceso sol-gel se sometieron a calcinación a 1600°C durante 48 horas para cristalizar la fase  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La nomenclatura de las muestras sintetizadas es  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}; y\text{Tb}^{3+}$ , donde  $x$  representa el % molar de  $\text{Tb}^{3+}$  e  $y$  el % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ .

##### 4.3.3.1.- Estudio mediante XRD de $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}; y\text{Tb}^{3+}$

Se comprobó mediante XRD que cada composición sintetizada era compatible con el polimorfo  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y que no se habían formado fases indeseadas. Como ejemplo, se

muestran en la Figura 22 los diagramas de XRD correspondientes a las composiciones  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.3%Eu<sup>3+</sup>; 0.8%Tb<sup>3+</sup> y  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.7%Eu<sup>3+</sup>; 0.8%Tb<sup>3+</sup>, junto con el patrón de  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-024-0065).<sup>11</sup> Ambos diagramas sólo presentan reflexiones correspondientes a la fase  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, lo que demuestra la pureza de la fase en ambos casos. Además, los dos diagramas son muy similares entre sí, tanto en posición como en intensidad relativa de las reflexiones. Este hecho ya se observó en los casos de los monodopados con Eu<sup>3+</sup> y con Tb<sup>3+</sup>, y se explica por la baja concentración de dopantes (el nivel total de dopado empleado en el conjunto de muestras sintetizadas fue < 2.0 %) así como a la proximidad, en la tabla periódica, de los elementos Gd, Eu y Tb.



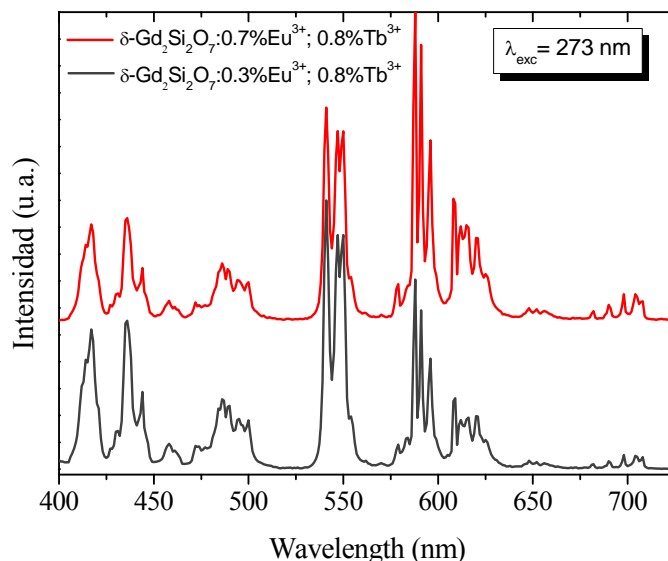
**Figura 22:** Diagramas de XRD obtenidos para los fósforos  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.7%Eu<sup>3+</sup>; 0.8%Tb<sup>3+</sup> y  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.3%Eu<sup>3+</sup>; 0.8%Tb<sup>3+</sup>. En la parte inferior de la figura se incluyen las reflexiones correspondientes a la estructura  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

#### 4.3.3.2.- Propiedades luminiscentes de los fósforos de $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>;yTb<sup>3+</sup>

##### 4.3.3.2.1.- Espectros de emisión, coordenadas cromáticas y CCT

Se registraron los espectros de emisión de las muestras bidopadas sintetizadas, empleando siempre una longitud de onda de excitación de 273 nm que, como se

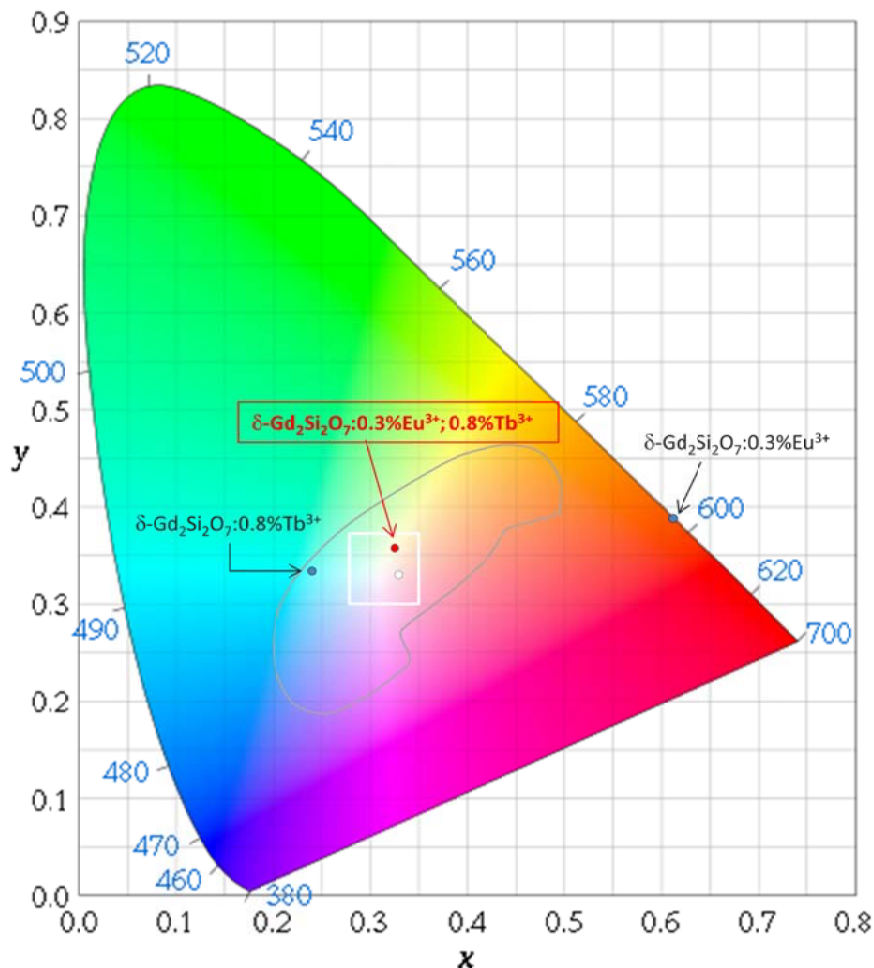
explicó anteriormente, permite la excitación simultánea del  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Tb}^{3+}$  mediante un proceso de transferencia de energía desde el  $\text{Gd}^{3+}$ . En la Figura 23 se muestran, como ejemplo, los espectros de emisión correspondientes a las composiciones  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.7\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ .



**Figura 23:** Espectros de emisión de las muestras  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.7\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$  registrados empleando una  $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$ .

Se puede observar que, en efecto, cada uno de los espectros muestra bandas de emisión en las regiones azul, verde y roja del espectro visible, características de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , como se describió en las secciones anteriores. Además, los espectros muestran una variación notable en las relaciones de intensidad de dichas emisiones en función del contenido de dopantes. Así, el espectro de la muestra más rica en  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.7\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ) muestra una mayor intensidad de las bandas correspondientes a este ion (entre 580 nm y 725 nm) en comparación con el espectro de la muestra con menos  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ), si bien se ha comprobado que los espectros de los bidopados no corresponden a la suma de los monodopados correspondientes. Este hecho es debido, posiblemente, a la presencia de procesos de transferencia de energía entre los dopantes. Tales procesos se encuentran descritos en la bibliografía para otros sistemas y se analizarán en la siguiente sección.

El cálculo de las coordenadas cromáticas de los distintos fósforos sintetizados proporcionó valores correspondientes a luz blanca ideal sólo en el caso de la composición  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\text{Eu}^{3+}; 0.8\text{Tb}^{3+}$  ( $x = 0.324$ ,  $y = 0.361$ ). Dichas coordenadas se han representado en el diagrama cromático CIE de la Figura 24.



**Figura 24:** Diagrama cromático CIE mostrando las coordenadas correspondientes al fósforo  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$  ( $x = 0.324$ ;  $y = 0.361$ , círculo rojo) y al punto de luz blanca ( $x = 0.33$ ;  $y = 0.33$ , círculo blanco), así como las coordenadas de las muestras monodopadas con  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  con los mismos porcentajes que la muestra bidopada.

El resto de fósforos bidopados se descartó debido a que sus coordenadas cromáticas, aunque próximas a la región del blanco, no se encontraban dentro de los rangos establecidos para considerarlos emisores de luz blanca ideal. La temperatura de color

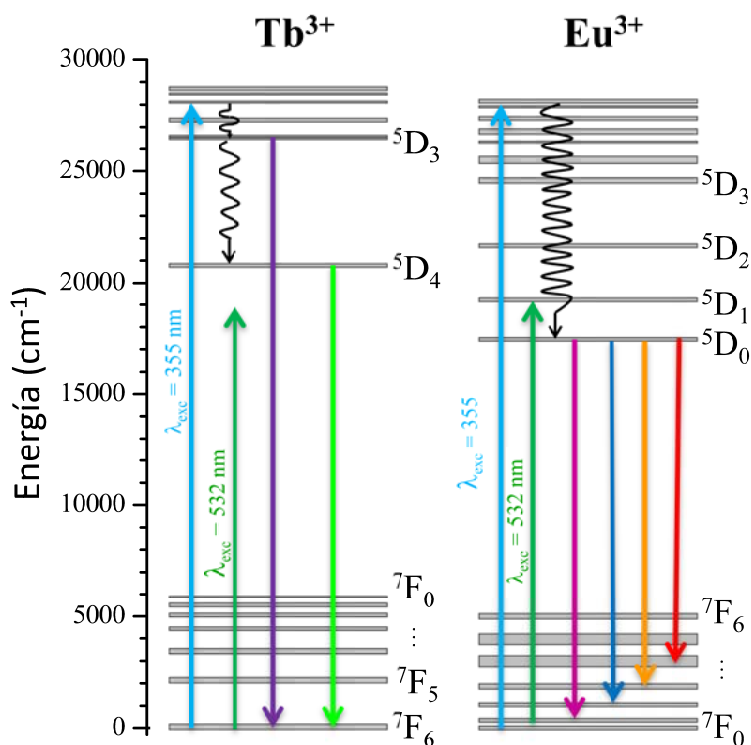
correlacionada se calculó para este nuevo fósforo de luz blanca a partir de la ecuación de McCamy,<sup>44</sup> siguiendo el procedimiento descrito en anteriormente para el caso del fósforo blanco  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ . Se obtuvo un valor de 5828 K, que es una luz blanca más cálida que la obtenida para el fósforo de luz blanca monodopado  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.5\text{Dy}^{3+}$  (CCT= 7076.7 K), descrito al comienzo del presente capítulo.

#### 4.3.3.2.2.- Transferencia de energía $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

Como se comentó anteriormente, se han encontrado documentados en la bibliografía procesos de transferencia de energía entre  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  en materiales bidopados con dichos cationes.<sup>65,66,67,68,69,70</sup> Con objeto de comprobar la presencia de tales procesos en el caso del fósforo de luz blanca  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ , se procedió al estudio de la dinámica de la luminiscencia bajo excitación pulsada por láser tanto en el fósforo bidopado como en los correspondientes monodopados ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}$  y  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ).

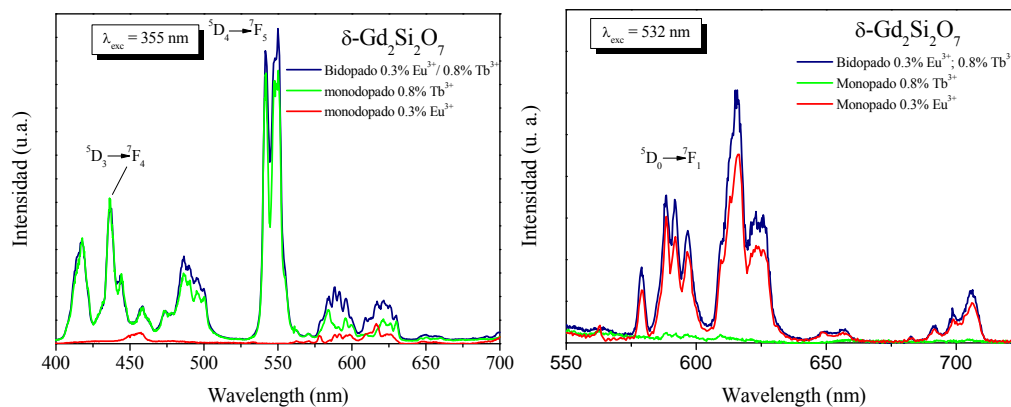
De los dos láseres disponibles en el laboratorio (355 nm y 532 nm) se eligió el de 355 nm para el análisis de las curvas de decaimiento del  $\text{Tb}^{3+}$ , por ser el único capaz de excitar a dicho ion, como se observa en el diagrama de niveles de energía de la Figura 25. La excitación a 355 nm puebla los niveles  $^5\text{D}_3$  del  $\text{Tb}^{3+}$  por decaimientos no radiativos desde niveles superiores, mientras que los  $^5\text{D}_4$  de este ion se pueblan asimismo por decaimiento no radiativo desde  $^5\text{D}_3$ .

Por otra parte, el diagrama de niveles de energía del  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 25) muestra que este ion también puede ser excitado tras irradiación tanto con un pulso láser de 532 nm o de 355 nm.



**Figura 25:** Esquema de niveles energéticos para los iones  $\text{Tb}^{3+}$  (izquierda) y  $\text{Eu}^{3+}$  (derecha). Se indican los niveles excitados bajo los láseres a 355 nm y 532 nm, así como los distintos transitos electrónicos posibles tras la excitación.

La Figura 26 muestra los espectros de emisión de las muestras monodopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  y con  $\text{Tb}^{3+}$  así como de la bidopada, tras excitación a 355 nm y 532 nm. Efectivamente, mientras que la muestra monodopada con  $\text{Tb}^{3+}$  sólo muestra emisión cuando se excita a 355 nm, la monodopada con  $\text{Eu}^{3+}$  exhibe las bandas características de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  bajo ambas excitaciones. Además, el espectro de emisión de la muestra bidopada presenta bandas de emisión correspondientes a  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  tras excitación con el láser de 355 nm. Así pues, dicha  $\lambda$  produce, en la muestra bidopada, la excitación simultánea de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . En consecuencia, las bandas de emisión características del  $\text{Eu}^{3+}$  entre 575 nm y 650 nm solapan con bandas del  $\text{Tb}^{3+}$  que, aunque de baja intensidad, se encuentran en esa misma zona del espectro.



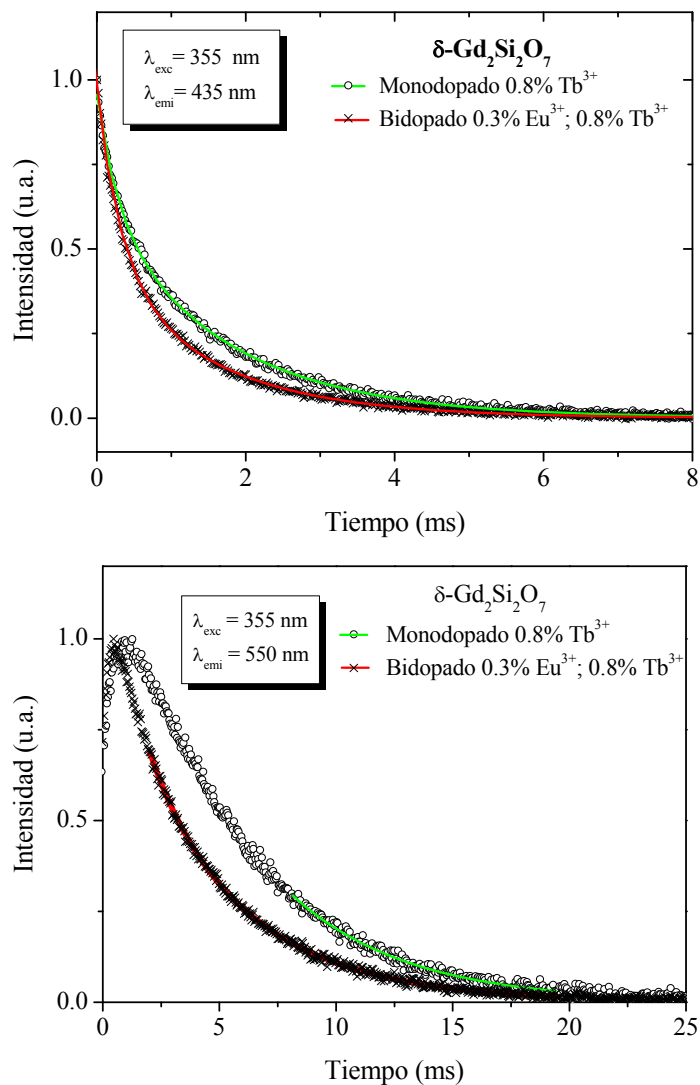
**Figura 26:** Espectros de emisión de las muestras monodopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  (verde),  $\text{Tb}^{3+}$  (rojo) y bidopada (negro) tras excitación a 355 nm (izquierda) y 532 nm (derecha). Aparecen indicadas las transiciones monitorizadas durante el registro de las curvas de decaimiento.

Se expone a continuación el estudio de las curvas de decaimiento de las muestras mono y bidopadas. En el caso del  $\text{Tb}^{3+}$  se registraron las curvas correspondientes a las transiciones  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (435 nm) y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (550 nm), mientras que para el  $\text{Eu}^{3+}$  se monitorizaron las curvas correspondientes a las transiciones 588 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ).

#### a) Análisis de las curvas de decaimiento del $\text{Tb}^{3+}$

La Figura 27 muestra las curvas de decaimiento de las emisiones a 435 nm ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) y 550 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), tanto para la muestra monodopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ) como para la bidopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ) bajo una  $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm. Mientras que las curvas de la emisión a 435 nm exhiben un decaimiento exponencial ya desde tiempo cero, la evolución temporal de la luminiscencia para la emisión a 550 nm presenta, en ambas muestras, una subida inicial y, a continuación, un decaimiento exponencial de la intensidad. La subida inicial en las curvas de decaimiento de la emisión a 550 nm se debe al hecho comentado anteriormente según el cual los multipletes emisores  $^5\text{D}_4$  comienzan a poblarse desde niveles superiores cuando se emplea una  $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm.





**Figura 27:** Curvas de decaimiento experimental (símbolos) y simuladas (líneas continuas) de las bandas de emisión características del  $\text{Tb}^{3+}$  a 435 nm y 550 nm registradas en las muestras monodopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.8\text{Tb}^{3+}$ ) y bidopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\text{Eu}^{3+}; 0.8\text{Tb}^{3+}$ ). En todos los casos el parámetro de ajuste  $R^2$  fue superior a 0.998.

La curva de decaimiento de la banda a 435 nm (transición  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) puede simularse adecuadamente mediante una función de decaimiento biexponencial como la descrita en la ecuación 7.1, siendo el tiempo de vida promedio calculado siguiendo al ecuación 7.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

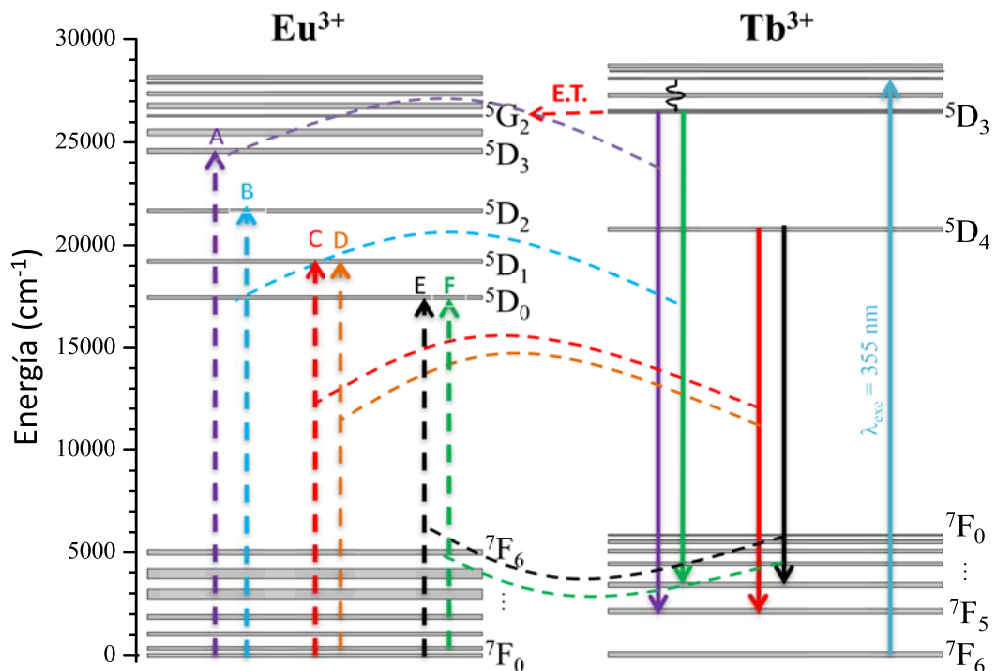
**Tabla 7:** Valores de tiempos de vida media correspondientes a los niveles  $^5D_3$  y  $^5D_4$  del  $Tb^{3+}$  en las muestra monodopada  $\delta-Gd_2Si_2O_7:0.8Tb^{3+}$  y bidopada  $\delta-Gd_2Si_2O_7:0.3Eu^{3+}; 0.8Tb^{3+}$ . La contribución de cada una de las componentes del ajuste se indica como porcentaje entre paréntesis.

$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (435 nm)				$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (550 nm)		
$\delta-Gd_2Si_2O_7$	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	$\langle \tau \rangle$ (ms)	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	$\langle \tau \rangle$ (ms)
0.8% $Tb^{3+}$	0.28 (34%)	1.69 (66%)	<b>1.57</b>	5.00	---	<b>5.00</b>
0.3% $Eu^{3+}/$ 0.8% $Tb^{3+}$	0.30 (52%)	1.49 (48%)	<b>1.28</b>	1.68 (39%)	4.80 (87%)	<b>4.40</b>

Para conocer el tiempo de vida de los electrones en el nivel  $^5D_4$  a partir de las curvas de decaimiento se ha descartado la primera parte de la curva (donde se observa un crecimiento inicial de la intensidad) y se ha procedido al ajuste de la parte correspondiente al propio decaimiento. Dicho ajuste se ha conseguido mediante una función monoexponencial, en el caso de la muestra monodopada, del tipo:

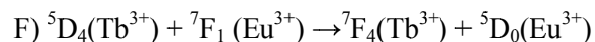
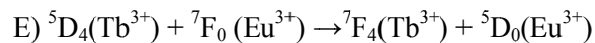
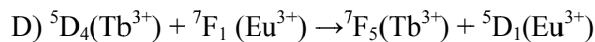
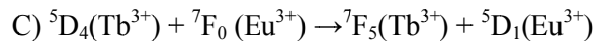
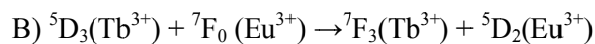
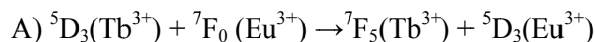
$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_1) \quad (7.3)$$

Nuevamente,  $I$  es la intensidad de la luminiscencia en cada tiempo  $t$ ,  $I_0$  es la intensidad de la luminiscencia a tiempo cero,  $t$  es el tiempo tras la excitación y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento. Sin embargo, para la muestra bidopada fue necesario ajustar la evolución temporal mediante una función biexponencial siguiendo la ecuación 1. Los tiempos de vida obtenidos de esta manera se han incluido en la Tabla 7. A la vista de los valores de tiempos de vida obtenidos para los dos niveles energéticos, que son claramente inferiores en el caso de la muestra bidopada comparados con los obtenidos para la monodopada, se puede concluir que está teniendo lugar un proceso de transferencia de energía desde el  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$ . Dicho proceso es posible porque la energía del nivel  $^5D_3$  del  $Tb^{3+}$  es muy similar a la del estado  $^5G_2$  del  $Eu^{3+}$ , lo que permite un proceso de transferencia de energía entre ambos niveles según el esquema de la Figura 28.<sup>66</sup>



**Figura 28:** Diagrama de niveles de energía esquematizado en donde se muestran los posibles caminos de transferencia de energía entre desde los cationes Tb<sup>3+</sup> a los cationes Eu<sup>3+</sup>.<sup>66</sup>

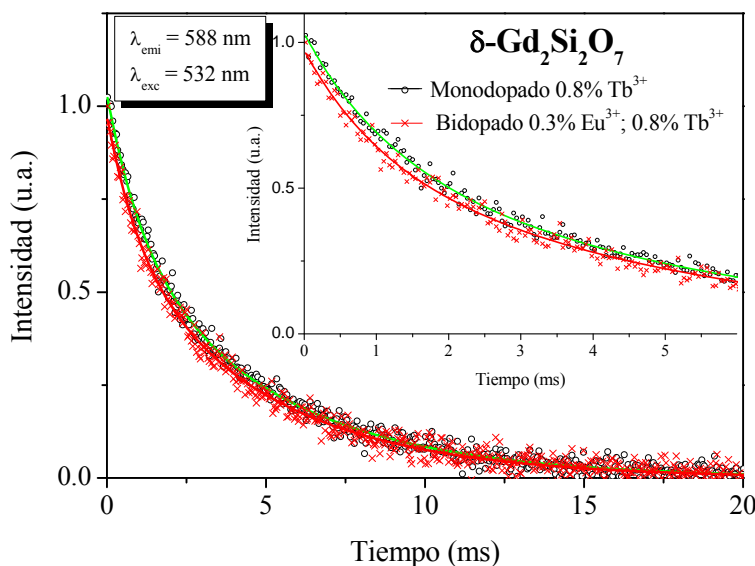
Además, el proceso de transferencia de energía Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> puede tener lugar a través de distintos mecanismos de relajación cruzada como se muestra en la Figura 28 y que se describen a continuación:<sup>66</sup>



#### *b) Análisis de las curvas de decaimiento del Eu<sup>3+</sup>*

Como se mencionó anteriormente, la excitación de la muestra bidopada bajo un láser de 355 nm produce el solapamiento de las emisiones características del Tb<sup>3+</sup> y el Eu<sup>3+</sup> en

la región comprendida entre 575 nm y 650 nm, imposibilitando el análisis de las curvas de decaimiento aisladas del  $\text{Eu}^{3+}$ . Sin embargo, la excitación de dicha muestra con el láser de 532 nm sólo permite observar las bandas de emisión características del  $\text{Eu}^{3+}$ , por lo que se seleccionó este último láser para el estudio de las curvas de decaimiento del  $\text{Eu}^{3+}$ . La Figura 25 muestra cómo la excitación con el láser de 532 nm puebla el nivel  $^5\text{D}_1$  del  $\text{Eu}^{3+}$ , y a partir de este nivel los electrones caen a  $^5\text{D}_0$  mediante procesos no radiativos. La Figura 29 muestra las curvas de decaimiento de las emisiones de  $\text{Eu}^{3+}$  a 588 nm registrada tanto para la muestra monodopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}$ ) como para la bidopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ) tras excitación a 532 nm.



**Figura 29:** Curvas de decaimiento experimentales (símbolos) y simuladas (líneas continuas,  $R^2 > 0.988$ ) correspondientes a la banda de emisión característica del  $\text{Eu}^{3+}$  a 588 nm, tanto para la muestra monodopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}$ ) (círculos) como para la bidopada ( $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\%\text{Eu}^{3+}; 0.8\%\text{Tb}^{3+}$ ) (cruces).

Las curvas pudieron ajustarse adecuadamente usando una función de dependencia temporal biexponencial según la ecuación 7.1 (pág. 207) y los tiempos de decaimiento promedio,  $\langle\tau\rangle$ , se calcularon siguiendo la ecuación 7.2 (página 207). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8:

**Tabla 8:** Tiempos de vida característicos calculados para la emisión  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (588 nm) de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (588 nm)			
$\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	$\langle \tau \rangle$ (ms)
0.8% $\text{Tb}^{3+}$	1.10 (36%)	4.81 (67%)	4.4
0.3% $\text{Eu}^{3+}$ /0.8% $\text{Tb}^{3+}$	1.01 (33%)	4.67 (64%)	4.3

Las diferencias observadas en las vidas promedio son muy similares para ambas muestras. Las pequeñas diferencias observadas entre ambas son debidas al error experimental de la medida (menos de un 5% de diferencia). Por lo tanto, no existe transferencia de energía  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

## 5.- CONCLUSIONES

El compuesto  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  resultó ser una matriz efectiva para alojar iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  gracias a que estos últimos pueden sustituir isomórficamente a los iones  $\text{Gd}^{3+}$ . Este hecho posibilitó el desarrollo de nuevos fósforos monofásicos de distinta cromaticidad, presentando dos de ellos emisión de luz blanca ideal. Las principales características de los fósforos sintetizados son las siguientes:

- 1) Los fósforos resultantes del monodopado de la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  pudieron ser excitados a 273 nm a partir de una transferencia de energía  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow (\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy})^{3+}$ . Este fenómeno fue empleado para excitar de manera conjunta a la matriz bidopada con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ .
- 2) El espectro de emisión cuando se emplea  $\text{Dy}^{3+}$  exhibe dos bandas bien diferenciadas, las cuales son debidas a las transiciones características del ion  $\text{Dy}^{3+}$   $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (región azul) y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (región azul). La proporción existente entre ambas bandas genera una luminiscencia blanca, cuyas coordenadas cromáticas son  $x = 0.30$ ;  $y = 0.33$ . La concentración óptima de dopado fue evaluada a partir de las curvas de decaimiento de las anteriores emisiones, siendo el porcentaje óptimo de un 0.5% de  $\text{Dy}^{3+}$  en  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

3) Las emisiones observadas para los fósforos  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$  se deben a las transiciones  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_i$  (centradas principalmente en la región azul del espectro) y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (centradas principalmente en la región verde del espectro). La cromaticidad de la emisión de los fósforos puede ser variada en función del % de  $\text{Tb}^{3+}$  presente en el sistema. Esto es debido a que la intensidad de las bandas precedentes de los tránsitos electrónicos  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_i$  exhiben una fuerte desactivación por concentración mediante fenómenos de relajación cruzada conforme aumenta el contenido de  $\text{Tb}^{3+}$ , mientras que para las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  no se ven afectadas por este tipo de mecanismo de desactivación.

4) Los fósforos pertenecientes a la familia  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$  exhiben una luminiscencia rojo anaranjada debido a la transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (localizada entre 580 nm y 600 nm, región naranja del espectro),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (todas ellas en la región del rojo en el espectro).

5) El bidopado de la matriz con un 0.3%  $\text{Eu}^{3+}$  y un 0.8% de  $\text{Tb}^{3+}$  permitió la obtención de un fósforo de luz blanca con coordenadas cromáticas (0.32, 0.36) gracias a la excitación simultánea de ambos activadores a partir de una transferencia de energía desde los iones  $\text{Gd}^{3+}$  de la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El perfil de emisión de la luminiscencia exhibe una distribución de bandas de emisión que alberga toda la parte visible del espectro electromagnético. Así mismo, fue descubierta la presencia de un proceso de transferencia de energía  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  mediante el estudio de la dinámica de la luminiscencia del fósforo que a su vez indicaron que el proceso de transferencia de energía no se da en el sentido  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

## REFERENCIAS

- [1] Ye S., Xiao F., Pan Y. X., Ma Y. Y., Ma Q.Y., Zhang Q.Y. Phosphors in phosphor-converted White light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater. Sci. Eng. R*, 71, 2010, 1-34.
- [2] Smet P. F., Parmentier A. B., Poelman D. Selecting Conversion Phosphors for White light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2011, R37-R54.
- [3] Becerro A. I., Rodriguez-Liviano S., Fernández-Carrión A. J., Ocaña M. A novel 3D architecture of GdPO<sub>4</sub> nanophosphors: multicolored and white light emission. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 526–535.
- [4] Zhang X., Gong M. Single-phased white-light-emitting NaCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphors for LED applications. *Dalton Trans.*, 43, 2014, 2465-2472.
- [5] Chang C.-K., Chen T.-M. Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>: A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 2007, 081902.
- [6] Wang M.-S., Guo G.-C., Chen W.-T., Xu G., Zhou W.-W. Wu k.-J. Huang J.-S. A white-light-emitting borate-based inorganic–organic hybrid open framework. *Angew. Chem. Int.*, 46, 2007, 3909-3911.
- [7] Qian H., Zhang J., Yin Luqiao. Crustal structure and optical properties of white light-emitting Y<sub>2</sub>MO<sub>6</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor with excellent color rendering. *RSC Adv.*, 3, 2013, 9029-9034.
- [8] Sokolnicki J. Enhanced luminescence of Tb<sup>3+</sup> due to efficient energy transfer from Ce<sup>3+</sup> in a nanocrystalline Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> host lattice. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 2010, 275301.
- [9] Sokolnicki J. Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors for white LED. *J. Lumin.* 134, 2013, 600-606.
- [10] Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer, Heidelberg, 1994.
- [11] Smolin, Y. J., Shepelev, Y. F. The crystal structures of the rare earth pyrosilicates. *Acta Crystallogr. B*, 26, 1970, 484– 664.
- [12] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [13] Li Y., Wang C.-N., Wie X.-T., Zhao J.-B., Zhang W.-P., Yin M. Synthesis and luminescent properties of nanoscale Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2219-2222.
- [14] Li Y., Wei X. Yin M., Tao Y. Energy transfer processes in Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped Ln<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Y, Gd). *Opt. Mater.*, 33, 2011, 1239-1242.

- [15] Moretti F., Vedda A., Chiodini N., Fasoli M., Lauria A., Jary V., Kucerkova R., Mihokova E., Nale a., Nikl M., incorporation of  $\text{Ce}^{3+}$  in crystalline Gd-silicate nanoclusters formed in silica. *J. Lumin.*, 132, 2012, 461-466.
- [16] Madhukar Reddy C., Dilip G. R., Deva Prasad Raju B. Spectroscopic and photoluminescence characteristics of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in lead containing sodium fluoroborate glasses for laser materials. *J. Phys. Chem. Solids*, 72, 2011, 1436-1441.
- [17] Jayasimhadri M., Jang K., Lee H. S., Chen B., Yi S.-S., Jeong J.-H. White light generation from  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. *J. Appl. Phys.*, 106, 2009, 013105-013114.
- [18] Raju G.S.R., Park J. Y., Jung H. C., Moon B. K., Jeong J. H., Kim J. H.  $\text{Gd}^{3+}$  Sensitization Effect on the Luminescence Properties of  $\text{Tb}^{3+}$  Activated Calcium Gadolinium Oxyapatite Nanophosphors. *J Electrochem. Soc.*, 150, 2003, H57,
- [19] Yong L., Baogui Y., Weiping Z., Min Y. Luminiscent properties of  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:RE}^{3+}$  (RE = Ce, Tb) nanoparticles by sol-gel method. *J. Rare Earths*. 26, 2008, 455-458.
- [20] Liu X., Lin J.  $\text{LaGaO}_3$  (A =  $\text{Sm}^{3+}$  and/or  $\text{Tb}^{3+}$ ) as promising phosphors for field emission displays. *J. Mater. Chem.*, 18, 2008, 221-228.
- [21] Pavitra E., Raju G. S. R., Ko Y. H., Yu J. S. A novel strategy for controlable emissions from  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Sm}^{3+}$  ions co-doped  $\text{SrY}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$  phosphors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2012 11296-11304.
- [22] Pisarki W. A., Zur L., Soltys M., Pisarka J. Terbium-Terbium in lead phosphate glasses. *J. Appl. Phys.*, 113, 2013, 143504.
- [23] Rodriguez-Liviano S., Aparicio F. J., Becerro A. I., García-Sevillano J., Cantelar E., Rivera S., Hernández Y., De la Fuente J. M., Ocaña. M. Synthesis and functionalization of biocompatible  $\text{Tb:CePO}_4$  nanophosphors with spindle-like shape. *J. Nanopart. Res.*, 15, 2012, 1402-1407.
- [24] Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. App. Cryst.*, 2, 1969, 65-71.
- [25] TOPAS version 4.2, Bruker AXS, 2009.
- [26] Evans J. S. O. Advanced input files and parametric quantitative analysis using Topas. *Mater. Sci. Forum*, 651, 2010, 1-9.
- [27] Coelho A. A., Evans J. S. O., Evans I. R., Kern A., Parsons S. The TOPAS symbolic computation system. *Powder Diff.*, 26, 2011, S22-S25.



- [28] Christensen A. N., Jensen A. F., Thomsen B. K., Hazell E. G., Hanfland M., Dooryhee E. Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites. *Acta Chem. Scand.*, 51, 1997, 1178-1185.
- [29] Fernández-Carrión A.J., Allix M., Pierre F., Suchomel M. R. Becerro A. I. Revealing structural details in the high temperature La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase diagram by synchrotron powder diffraction and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys. C.*, 116, 2012, 21523- 21535.
- [30] Fernández-Carrión A. J., Alliz M., Ocaña M., García-Sevillano J., Cusso F., Fitch A. N. Suard E., Becerro A. I. Crystal structures and photoluminescence across the La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ho<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system. *Inorg Chem.*, 52, 2013, 13469-13479
- [31] Yan B., Wang C. Synthesis and luminescence properties of REAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> (RE = Y, Gd) phosphors from sol-gel composition of hybrid precursors. *Solid State Sci.*, 10, 2008, 82-89.
- [32] Dillip G. R., Dhoble S. J., Manoj L., Madhukar Reddy C., Deva Prasad Raju B. A potential red emitting K<sub>4</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor for white light emitting diodes. *J. Lumin.*, 132, 2012, 3072-3076.
- [33] Yan B., Huang H. Matrix-induced synthesis and photoluminescence of RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup> (RE = Gd, Y) submicrometer phosphors derived from sol-gel assembly of hybrid precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 287, 2006, 158-162.
- [34] Shanon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767.
- [35] International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables.
- [36] Cai J.-L., Li R.-Y., Zhao C.-J., Tie S.-Long., Wan X. Shen J. Y. White light emission and energy transfer in Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped aluminoborate glass. *Opt. Mater.* 34, 2012, 1112-1115.
- [37] Debasu M. L., Ananias D., Rocha J., Malta O. L., Carlos L. D. Energy-transfer from Gd(III) to Tb(III) in (Gd, Yb, Tb)PO<sub>4</sub> nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2013, 15565-15571.
- [38] Luwang N. M., Ningthoujam R. S., Srivastava S. K., Vatsa R. K. Preparation of white light emitting YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> and silica-coated YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) nanoparticles by CTAB/n-butanol/hexane/water microemulsion route: Energy transfer and site symmetry studies. *J. Mater. Chem.*, 21, 1011, 5326-5337.
- [39] Jayasimhadri M., Jang K., Lee H. S., Chen B., Yi S.-S., Jeong J.-H. White light generation from Dy<sup>3+</sup>-doped ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *J. Appl. Phys.*, 106, 2009, 013105-013114.

- [40] Zhao W. Y., An S. L., Fan B., Li S. B., Li Y. Dai Y. The VUV–vis luminescent properties of NaYFPO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphor. *J. Lumin.* 132, 2012, 953-956.
- [41] Khanna A., Dutta P. S. Narrow spectral emission CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor crystals for white light emitting diodes. *J. Solid State Chem.*, 198, 2013, 93-100.
- [42] Xu Z., Bian S., Wang J., Liu T., Wang L., Gao Y. Preparation and luminescence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>) microspheres. *RSC Adv.*, 3, 2013, 1410–1419.
- [43] Babu P., Jang K. H., Rao S., Shi I., Jayasankar C. K., Lavin V., Seo H. J. White light generation in Dy<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals. *Opt. Express*. 19, 2011, 1836-1841.
- [44] McCamy C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.*, 2, 1992, 142-144.
- [45] Liang C. H., Teoh L. G., Liu K. T., Chang Y. S. Near white light emission of BaY<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> doped with Dy<sup>3+</sup> ions. *J. Alloys Comp.*, 517, 2012, 9-13.
- [46] Sang Do Han S.P., Khatkar, Taxak V.B., Sharma G., kumar D. Synthesis, luminescence and effect of heat treatment on the properties of Dy<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> phosphor. *Mater. Sci. Eng. B*, 129, 2006, 126-130.
- [47] Liu Q., liu Y., Yang Z., Han y., Li Y., li X., Fu G. Multiwavelength excited white-emitting phosphor Dy<sup>3+</sup>-activated Ba<sub>3</sub>Bi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *J. Alloys Comp.*, 515, 2012, 16-19.
- [48] Zhao W. Y., An S. L., Fan B., Li S. B., Li Y. Dai Y. The VUV–vis luminescent properties of NaYFPO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphor. *J. Lumin.* 132, 2012, 953-956.
- [49] Parchur A. K., Prasad A. I., Rai S. B., Ningthoujam R. S. Improvement of blue, white and NIR emissions in YPO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> nanoparticles on co-doping of Li ions. *Dalton Trans.*, 41, 2012, 13810-13814.
- [50] Zhong J.,Liang H., han B., Tian Z., Su Q. Intensive emission of Dy<sup>3+</sup> in NaGd(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> for Hg-free lamps application. *Opt. Express* 19, 2011, 1836-1841.
- [51] Zhang X., Meng F., Li W., Kim S. I., Yu Y. M., Seo H. J. Investigation of energy transfer and concentration quenching of Dy<sup>3+</sup> luminescence in Gd(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> by means of fluorescence dynamics. *J. Alloys Comp.*, 578, 2013, 72-76.
- [52] Sommerdijk J.L. Luminescence of Dy<sup>3+</sup>-activated vanadates. *Philips Research Report*. 32, 1977, 149-159.
- [53] Yerpude A. N., Dhoble S. J. Synthesis and photoluminescence properties of Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> activated Sr<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> phosphor. *J. Lumin.* 132, 2012, 2975-2978.

- [54] Nag A., Kutty T. R. N. Photoluminescence due to efficient energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in Sr<sub>3</sub>Al<sub>10</sub>SiO<sub>20</sub>. *Mater. Chem. Phys.* 91, 2005, 524-531.
- [55] Hao Z., Zhang J., Zgang X., Lu S., Wang X. Blue-green-emitting phosphor CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>: Tunable luminescence manipulated by cross-relaxation. *J. Electrochem. Soc.*, 156, 2009, H193-H196.
- [56] Carnall W. T. C. H., Crosswhite H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>; Argonne National Laboratory: Argone, IL, 1978.
- [57] Hirai T., Kondo Y. Preparation of Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb, Sm) and Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb) Phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 168–174.
- [58] Lu S., Zhang J., Zhang J. The Luminescence of Nanoscale Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2152–2155.
- [59] Rodriguez-Liviano, S., Aparicio F. J., Rojas T. C., Hungría A. B., Chinchilla L. E., Ocaña M. Microwave-assisted synthesis and luminescence of mesoporous RE-doped YPO<sub>4</sub> (RE = Eu, Ce, Tb, and Ce + Tb) nanophosphors with lenticular shape. *Cryst. Growth Des.* 12, 2012, 635–645.
- [60] Lazarev A. N., Tenisheva t. F., Bondar I. A. The structure of rare earth pyrosilicates. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 11, 1962, 514-516.
- [61] Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electric spectra of tri-positive europium and cerium. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2013, 5090-5101.
- [62] Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, 511-520.
- [63] Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 127, 1962 750-761.
- 64 Sayed F. N., Grover, V., Dubey K. A., Sudarsan V., Tyagi A. K. Solid state white light emitting systems based on CeF<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup> nanoparticles and their composites with polymers. *J. Coll. Int. Sci.*, 353, 2011, 445-453.
- [65] Sayed F. N., Grover V., Sudarsan V., pandey B. N., Asthana A., Vatsa R. K., Tyagu A. J. Multicolored and white phosphors based on doped GdF<sub>3</sub> nanoparticles and their potential bio-applications. *J. Colloid Interface Sci.*, 367, 2012, 161-170.
- [66] Lokeswara Reddy G. V., Moorthy L. R., Chengaiah T., Jamalaiah B. C. Multi-color emission tenability and energy transfer studies of YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> phosphors. *Ceram. Int.*, 40, 2014, 3399-3410.

[67] Zhang X., Zhao Z., Zhang X., Marathe A., Cordes D.B., Weeks B., Chaudhuri J. Tunable photoluminescence and energy transfer of  $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  for white light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.*, 1, 2013, 7202-7207.

[68] Sotiriou G. A., Schneider M., Pratsinis S.E. Color-tunable nanophosphors by codoping flame made  $\text{Y}_2\text{O}_3$  with  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . *J. Phys. Chem C.*, 115, 2011, 1084-1089.

[69] Sotiriou G. A., Schneider M., Pratsinis S.E. Color-tunable nanophosphors by codoping flame made  $\text{Y}_2\text{O}_3$  with  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . *J. Phys. Chem. C.*, 2011, 115, 1084-1089.

[70] Guo H., Li F., Wei R., Zhang H., Ma C. Elaboration and luminescent properties of Eu/Tb co-doped  $\text{GdPO}_4$ -based glass ceramics for white LEDs. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 2012, 1178-1181.

## **CONCLUSIONES GENERALES**

---

Los resultados presentados en la presente Tesis Doctoral permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

1) Los valores de los CTE de los disilicatos de tierras raras están fuertemente influenciados por el tipo de polimorfo adoptado en cada caso, mientras que la naturaleza de la RE ejerce sólo una pequeña influencia en la expansión de los mismos. Los valores de CTE calculados pueden ser usados como base para la elección del óxido de tierra rara más adecuado para el densificado de cada SBC, así como para seleccionar el disilicato de tierra rara que vaya a formar parte de la ETBC de cerámicas estructurales avanzadas. Así, en base a los valores de los CTE calculados en esta Tesis para los diferentes compuestos  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y aquellos reportados en la bibliografía para las SBCs, se puede concluir que los polimorfos  $\beta$ - y  $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  son los materiales más adecuados para SiC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mientras que  $\delta$ - y  $\alpha$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  lo son para  $\text{MoSi}_2$ .

2) Los estudios estructurales llevados a cabo en los sistemas  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  indican claramente que el criterio del radio no es una regla general para predecir los campos de estabilidad de fases en sistemas binarios de disilicatos de tierras raras. Otros factores como la diferente configuración electrónica de los dos iones de RE o, incluso la propia tensión producida en la estructura por la coexistencia de iones de distinto tamaño, podrían ser los responsables de transformaciones de fase, no predichas por el criterio del radio, que ocurren para minimizar la energía total del sistema.

3) Cuando se dopa con un ion de tierra rara ( $\text{RE}'$ ) un compuesto  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  cuya estructura presenta más de un sitio cristalográfico de RE (como es el caso de G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) se observa siempre una ocupación preferencial del ion dopante por uno de los sitios cristalográficos, es decir, el mecanismo de sustitución no es homogéneo. Este resultado, que ha sido explicado en base al distinto tamaño de los iones RE y  $\text{RE}'$ , es importante para comprender las propiedades ópticas de estos

compuestos, donde el entorno cristalográfico del sitio de RE condiciona dichas propiedades.

4) Se han fabricado dos nuevos fósforos basados en las dos formas polimórficas estables de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (A y G). El  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es ópticamente inerte en la región visible y UV cercano del espectro electromagnético y además posee la ventaja de la economía de sus precursores en comparación con otras matrices inertes como  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  o  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los fósforos  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Ho}^{3+}$  se sintetizaron satisfactoriamente mediante el método sol-gel y se demostró que, a pesar de la alta energía del fonón, característica de los silicatos, los iones  $\text{Ho}^{3+}$  exhiben en esta matriz una intensa emisión verde y una emisión roja menos intensa. La concentración óptima de  $\text{Ho}^{3+}$ , calculada a partir del análisis de las curvas de decaimiento de ambas emisiones, es del 10%. Sin embargo, la emisión verde está afectada por un mayor número de mecanismos de relajación cruzada, de manera que a partir del 10% de Ho este hecho conduce a una desactivación más rápida de la misma comparada con la roja.

Por otra parte, la fabricación de un fósforo basado en A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  requirió inicialmente encontrar el método de síntesis adecuado para estabilizar esta fase tetragonal del  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , lo cual no fue posible mediante los métodos cerámico o sol-gel. La pirólisis de aerosoles seguida de una etapa de calcinación a 1100 °C permitió obtener un polvo puro y cristalino de A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Asimismo, este método resultó adecuado para la obtención de los fósforos A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$ , los cuales mostraron una intensa luminiscencia roja bajo excitación en el UV. La concentración óptima de  $\text{Eu}^{3+}$  en el fósforo, calculada a partir de las curvas de decaimiento de la luminiscencia, es del 20%. Este valor es uno de los mayores reportados en la bibliografía y permite obtener una intensa emisión de luz. Este hecho, junto con la pureza de la fase sintetizada, hace que este fósforo sea un excelente candidato para aplicaciones optoelectrónicas.

6) Se ha empleado con éxito la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  para sintetizar dos fósforos emisores de luz blanca. La matriz de Gd le confiere al fósforo un valor añadido debido a que el ion  $\text{Gd}^{3+}$  absorbe eficientemente radiación en la región UV del espectro

electromagnético y la transfiere a varios iones lantánidos como el  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , incrementando así la intensidad de la emisión. El primero de los fósforos de luz blanca sintetizados se consiguió tras dopar dicha matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  con  $\text{Dy}^{3+}$  en el intervalo composicional 0.5-2.0%. Todas las composiciones mostraron emisión dentro de la región ideal de luz blanca del diagrama cromático CIE (coordenadas cromáticas  $x = 0.30$ ;  $y = 0.33$ ) aunque el contenido óptimo de  $\text{Dy}^{3+}$  es de 0.5%. La temperatura del color correlacionada (CCT) de este fósforo es de 7077 K, la cual es unos 1000 K mayor que la mayor CCT publicada para fósforos basados en  $\text{Dy}^{3+}$ , haciéndolo muy útil para iluminación de oficinas, aulas, etc., donde una luz fría (altos valores de CCT) favorece la concentración. El segundo de los fósforos de luz blanca sintetizados se logró tras dopar la matriz  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , con las concentraciones adecuadas de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  (0.8% y 0.3%, respectivamente). La emisión de luz blanca en este fósforo (coordenadas cromáticas  $x = 0.32$ ;  $y = 0.36$ ) es posible gracias a la peculiaridad del  $\text{Tb}^{3+}$  de emitir, no sólo en la región verde, sino también en la azul cuando se encuentra en baja concentración ( $< 1\%$ ). La CCT del fósforo resultante es de 5828 K, lo que le confiere utilidad para la iluminación de lugares públicos donde se requiera una iluminación relajante. Finalmente, el análisis de las curvas de decaimiento de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  ha permitido establecer la existencia de un proceso de transferencia de energía desde el  $\text{Tb}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$ , pero no viceversa.

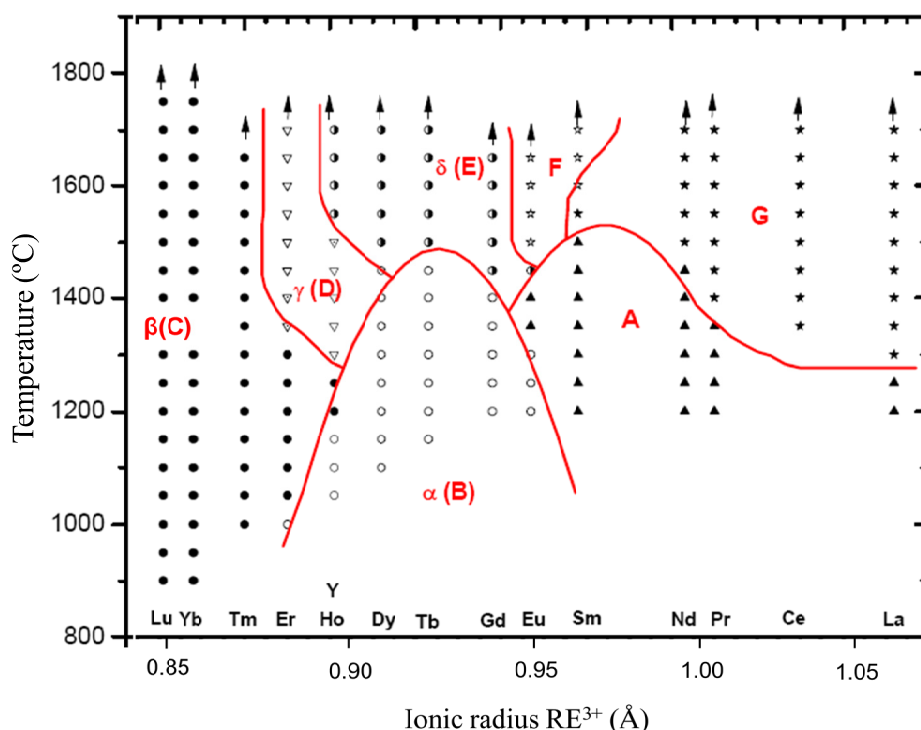


# **SUMMARY REPORT**

---

## 1.- INTRODUCTION

In the binary systems  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (RE= Rare earth), compounds are known of composition 1:1, 7:9 and 1:2. The present Thesis deals with the latter, which are known as RE pyrosilicates or, more commonly, as RE disilicates ( $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). RE disilicates are well known for their polymorphism as a function of the  $\text{RE}^{3+}$  ionic radius and temperature. As can be seen in Figure 1, they show up to 7 different forms at ambient pressure known as A, B (or  $\alpha$ ), C (or  $\beta$ ), D (or  $\gamma$ ), E (or  $\delta$ ), F, and G.<sup>1</sup>



**Figure 1:** Polymorphism of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compounds.<sup>1</sup> Ionic radii correspond to  $\text{RE}^{3+}$  in VI coordination. (Adapted from Felsche<sup>1</sup>)

RE disilicates are interesting materials in two different fields. On the one hand, they play an important role both in the sintering and coating of silicon based ceramics (SBCs), which have become an important class of materials for structural applications at high temperature.<sup>2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> One key feature to keep both the high-temperature

mechanical properties and oxidation resistance of the SBCs is that the degree of mismatch between the thermal expansion of the SBC and the  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  be minimal to avoid creating internal stresses during the operating temperature of the materials. Although the coefficients of thermal expansion (CTE) of SBCs are well known,<sup>10,11,12</sup> the thermal expansion of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  materials has hardly been addressed in the literature.<sup>13</sup>

On the other hand, the excellent thermal and chemical stability of RE silicates and their ability to host different lanthanides make them interesting matrices for the fabrication of photoluminescent materials (also known as phosphors). The study of the luminescent properties of RE silicates has been mainly based on  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  matrices,<sup>14,15,16</sup> while less attention has been paid to disilicates ( $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Of particular interest for photoluminescence applications are the pyrosilicates of Y, La, Lu and Gd.  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  ions possess no electrons in the  $4f$  shell while the shell is half and fully filled in  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$ , respectively. Therefore, the four of them are optically inert in the visible and near-ultraviolet regions of the spectrum. Most of the luminescent studies on  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  matrices are based on several  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorphs<sup>17,18,19,20,21</sup> and, to a lesser extent, on  $\alpha\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>22,23,24</sup> and  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .<sup>25,26,27</sup> The use of  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as host matrices is much rarer. In fact, no method for the synthesis of pure  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as a single product has been reported in the literature so far. In addition, most of the mentioned studies describe colored light-emitting phosphors, while the research on white light emitting phosphors based on  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  matrices is really scarce. Finally, it is important to point out that the luminescent properties of a phosphor depend, in general, on both the crystalline structure of the matrix and the crystallographic site of the matrix where the active ion is located.<sup>26,28</sup> Therefore, in order to fully characterize and understand the luminescent properties of this type of phosphors, one needs to know about both of these aspects.

## 2.- OBJECTIVES

The main objectives of this research are the following:

- 1) Analysis of the thermal behavior of a wide range of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  materials as a function of their polymorphism and RE nature, to eventually calculate their CTEs.
- 2) Determination and analysis of the crystalline structures along the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system at different temperatures as well as the distribution of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  among the different RE sites. This system has been studied because of its implications in the sintering of SBCs, as will be commented in the corresponding chapter. In addition, although neither  $\text{La}^{3+}$  nor  $\text{Y}^{3+}$  are active luminescent ions, the study will allow establishing a methodology for the analysis of the luminescent systems studied in this Thesis.
- 3) Determination and analysis of the crystalline structures along the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system and comparative analysis with the system studied in 2). The reasons for this comparison can be found in the corresponding chapter. Study of the distribution of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  among the different RE sites of the different structures to understand the luminescent properties of the  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ho}^{3+}$  phosphors.
- 4) Synthesis of  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  by spray pyrolysis. Characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  with especial emphasis on the distribution of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  among the 4 crystallographic RE sites. Analysis of the luminescent properties of  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Eu}^{3+}$  phosphors.
- 5) Synthesis and study of the luminescent properties of white light emitting phosphors based on  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

### 3. EXPERIMENTAL SECTION

#### 3.1. Synthesis

All the samples analysed in the present Thesis, except A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, were synthesised using the sol-gel method followed by calcination. The following precursors were used: RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (99.99% Aldrich Chemical Co.), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS, 99% Aldrich Chemical Co.), and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (ethanol pure, Aldrich Chemical Co.). A TEOS solution in ethanol (1:3 in volume) was added over the appropriate amounts of rare earth nitrates previously dissolved in pure ethanol. A slight excess of TEOS (1.1:1 TEOS/RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mol %) in the initial mixture was necessary to suppress formation of an undesired RE-apatite phase. The mixture was stirred at 40 °C until the formation of a pink gel. The gel was then calcined at 60 °C for 24 h in air. Finally, the powders were heated at 500 °C for 2 h using a heating rate of 1 °C min<sup>-1</sup> to remove nitrate. The samples were subsequently annealed at different temperatures and times.

The method described above was unsuccessful for the synthesis of A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and the same is true for the ceramic method. It has been shown in the literature that the method known as pyrolysis of liquid aerosols (or spray pyrolysis, SP) is a very convenient procedure for the preparation of ceramic powders, which offers several advantages over other synthesis techniques such as high purity, excellent control of composition and stoichiometry in multicomponent systems, simplicity (powders are produced from a solution in a single step), easy control of particle size and shape (always spherical since each droplet act as an independent reactor) and continuous character, which makes it suitable for industrial production.<sup>29,30</sup> To the best of our knowledge, the spray pyrolysis method has never been used before for the synthesis of rare earth silicates. Given the disadvantages shown by the sol-gel and ceramic routes, as will be commented in the corresponding chapter, we decided to apply the spray pyrolysis method to synthesize A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> using the following methodology. The liquid aerosols were generated in an apparatus previously described<sup>31</sup> from the mixture of a 0.028 M aqueous solution of La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9% Sigma) with a 0.067 M solution

of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS, 99% solution Sigma) in absolute ethanol with a volume ratio of 7:3. The mixture was atomized using a glass nozzle and air ( $0.5 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) as a carrier gas. The resulting aerosols were introduced into a first furnace heated at  $250^\circ\text{C}$  to evaporate the solvent and in a second furnace heated at  $600^\circ\text{C}$  for precursor decomposition. The resulting solid particles were collected on a glass filter with a very high efficiency. The powdered sample obtained was placed in a platinum crucible and calcined at  $1100^\circ\text{C}$  for 15 hours using a heating rate of  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . The  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  samples were synthesised using the same method, but introducing the required amount of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  into the  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  starting solution.

### 3.2.- Characterization techniques

Both diffraction and spectroscopic techniques were necessary to fully characterize the materials of this Thesis.

3.2.1.- X-ray powder diffraction patterns were recorded on four types of diffractometers:

i) *Laboratory X-ray powder diffraction (XRD)* data were measured on a PANalytical X'Pert Pro Diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$ ) with an X-Celerator detector. The purpose of these measurements was twofold. Firstly, the XRD patterns were used to identify crystalline phases during the synthesis process. Secondly, the XRD patterns were analyzed using the Rietveld method<sup>32</sup> with the TOPAS software<sup>33</sup> to obtain unit cell parameters and prove the isomorphic substitution of one  $\text{RE}^{3+}$  by another  $\text{RE}^{3+}$ .

ii) *High-temperature X-ray diffraction (HTXRD)* was used to study the thermal behaviour of different polymorphs of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  using a D8 Advance Bruker (Karlsruhe, Germany) Bragg-Brentano diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$  radiation) equipped with a Vantec-1 linear and a HTK16 Anton Paar chamber (Graz, Austria). More details can be found at *J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 2013, 2298.

iii) *High resolution synchrotron powder diffraction (SPD)* data for the undoped  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sample were measured at beamline 11-BM of the Advanced

Photon Source (APS) at Argonne National Laboratory. More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876.

iii) *Anomalous high resolution powder synchrotron diffraction (ASD)* was used to differentiate La from Ho and La for Eu in the  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  samples. Data were measured at the ID31 diffractometer at the European Synchrotron Radiation Facilities (ESRF). More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876 and *Inorg. Chem.*, 52, 2013, 13469.

3.2.2.-  $^{29}\text{Si}$  Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS-NMR) spectroscopy was carried out in a Bruker mod. Avance III WB 600 MHz spectrometer aiming at revealing the local environment of Si. More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876.

3.2.3.-  $^{89}\text{Y}$  MAS-NMR spectroscopy: The  $^{89}\text{Y}$  MAS experiments were performed on a Bruker Avance WB 300 MHz (7.0 T) operating at 14.7 MHz.. More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, 21523–21535.

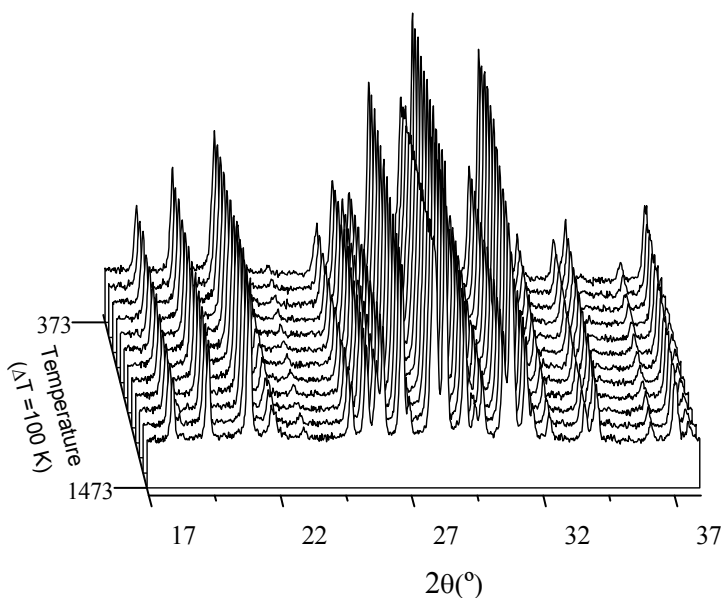
3.2.4.-  $^{139}\text{La}$  NMR spectroscopy: The  $^{139}\text{La}$  static spectrum was acquired on a Bruker 20.0T Advanced III spectrometer operating at 120.1MHz. More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876

3.2.5.- The excitation and emission spectra of the powder phosphors were recorded in a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog3 spectrofluorometer operating in the front face mode. The CIE color coordinates of the emitted light were calculated from the emission spectra considering a 2° observer. Lifetime measurements were obtained under pulsed excitation by using the different harmonics of a Nd:YAG laser (Spectra Physics model DCR 2/2A 3378). The fluorescence was analysed through a Princeton Instruments monochromator (Acton SP2500) and then detected synchronously with an EMI-9558QB photomultiplier and recorded by a Tektronix TDS420 digital oscilloscope. More details can be found at *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876 and *Inorg. Chem.*, 52, 2013, 13469.

## 4.- RESULTS

### 4.1.- Thermal expansion of rare earth pyrosilicates

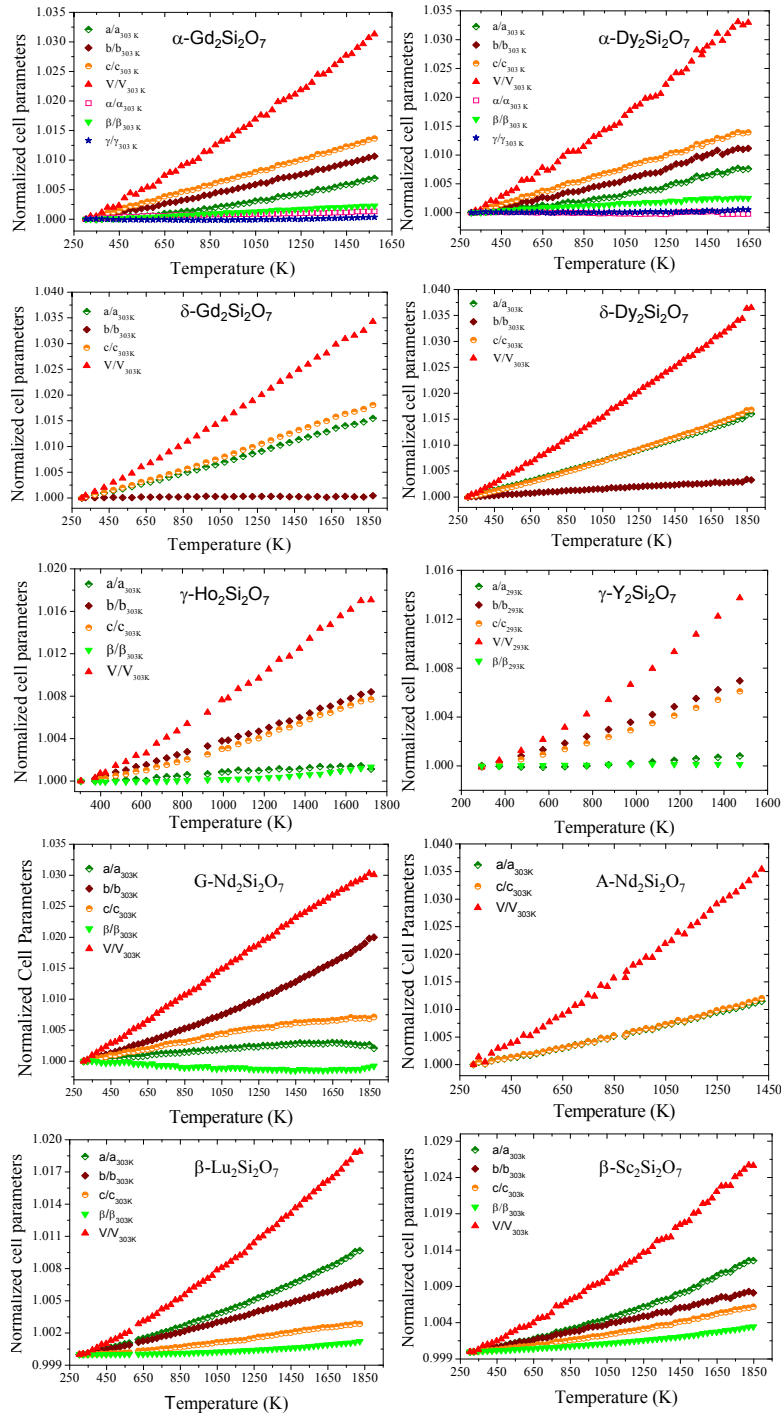
The use of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  materials as environmental barrier coatings and in the sintering process of Si-based ceramics (SBCs) demands a precise knowledge of the coefficient of thermal expansion (CTE) of the  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . High temperature X-ray diffraction patterns were collected on all different  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorphs, namely A, G,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ , to determine the changes in unit cell dimensions. Figure 2 exhibits the HTXRD patterns recorded for A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in the 373-1473 K temperature range, showing that no phase transformation took place in the T range analysed. The same behavior was observed for the rest of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compounds analyzed in this study.



**Figure 2:** XRD patterns of A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  with increasing temperature.

After analysing the HTXRD patterns using the Le Bail method, we observed that  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compounds belonging to the same polymorph showed, qualitatively, very similar unit cell parameters behaviour with temperature, while the different polymorphs of a given  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compound exhibited markedly different thermal expansion evolution (see Figure 3).

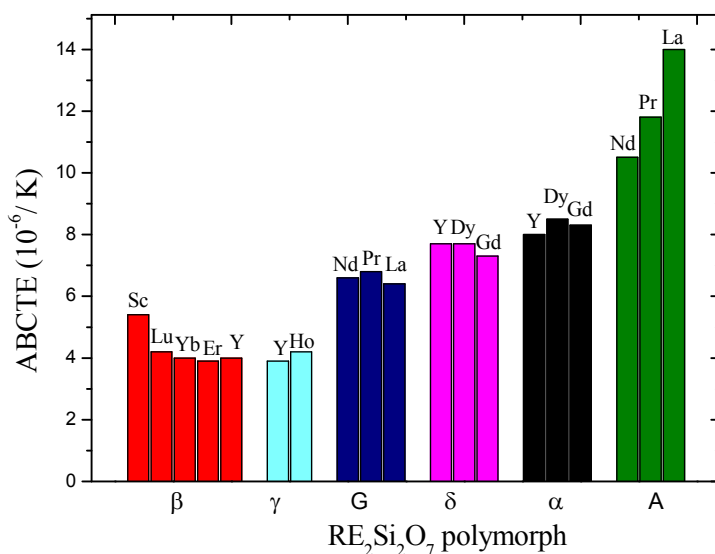




**Figure 3:** Normalized unit cell parameters of several RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compounds as a function of temperature.

As observed in Figure 3, an isotropic thermal expansion took place in A-RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> while the rest of polymorphs exhibited an anisotropic unit cell expansion with the biggest expansion directed along the REO<sub>x</sub> polyhedral chains.

To calculate the CTE we have plotted the  $(\Delta V/V_0)/3$  values versus  $\Delta T$  for each polymorph, where  $\Delta V = V - V_0$  ( $V_0$  represents the unit cell volume at 303 K, and  $V$  is the unit cell volume measured at each temperature) and  $\Delta T$  is the temperature interval where the HTXRD data were collected ( $\Delta T = T - T_0$  and  $T_0 = 303$  K). The plots were then linearly fitted and the corresponding slopes were taken as the CTE.



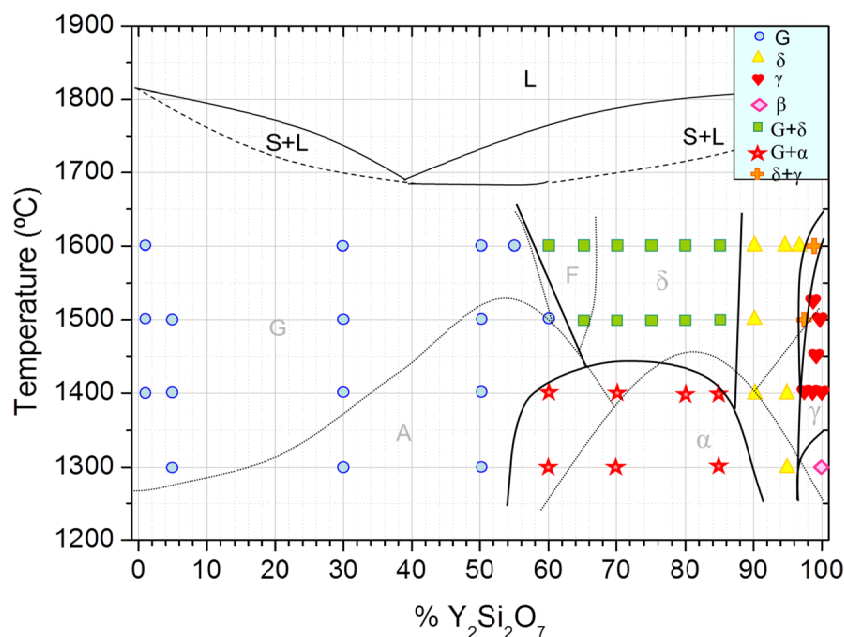
**Figure 4:** Coefficients of Thermal Expansion (ABCTE) of RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compounds. The values for Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from Dolan et al.<sup>13</sup> have also been included.

The CTE values obtained have been plotted in Figure 4 which shows that all compounds belonging to the same polymorph exhibited similar coefficients of thermal expansion. However, the CTE values differ significantly from one polymorph to the other. The highest CTE values correspond to A-RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compounds, with an average of  $12.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  while the lowest values are those of β- and γ-RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, which showed average ABCTE values of  $\sim 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Interestingly, the results presented here can be used as a base to choose the most adapted RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aid for synthesizing

advanced structural ceramics working at elevated temperatures, as well as to select the adequate  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorph to be used as EBC of advanced structural ceramics, depending on the CTE of the SBC.

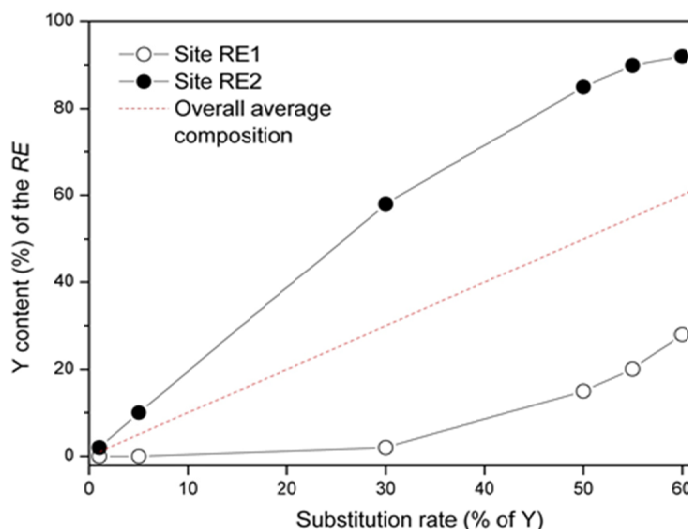
#### 4.2.- Revealing structural detail in the high temperature $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Phase diagram by synchrotron powder diffraction and NMR spectroscopy.

High resolution synchrotron powder XRD and  $^{89}\text{Y}$  and  $^{139}\text{La}$  NMR spectroscopy have been applied to eventually draw the phase diagram of the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system. It has been suggested that the average  $\text{RE}^{3+}$  ionic radius may be used empirically to predict phase stability in disilicate solid solutions, on the basis of Felsche's diagram (radius criterion).<sup>34</sup> The diagram (Figure 5) presents a solid solubility region of G- $(\text{La},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  which extends to the  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_7$  composition at any temperature of this study.



**Figure 5:** Diagram of the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system showing the polymorphism in the solid region. Solid lines in the solid region correspond to phase boundaries found in this work while dashed lines (and grey letters) correspond to the boundaries predicted by the “radius criterion” which is not obviously obeyed. Liquid containing regions have been taken from the diagram published by Toropov and Mandal (1964).<sup>35</sup>

Compositions richer in Y show two-phase domains, with G+ $\alpha$  at  $T < 1450$  °C and G+ $\delta$  at  $T > 1450$  °C. The Y-rich extreme is more complex, showing two solid solution regions of  $\delta$ - and  $\gamma$ -(La,Y) $_2$ Si $_2$ O $_7$  polymorphs which appear with increasing Y content, respectively. The stability regions predicted on the basis of the radius criterion have been plotted as grey lines in Figure 4. It can be seen that the radius criterion is not obeyed in this case and that, therefore, the stability regions in binary disilicate systems, cannot be predicted empirically. In addition, it is interesting to note that the La for Y substitution mechanism in the G-(La,Y) $_2$ Si $_2$ O $_7$  polymorph is not homogeneous, but a preferential occupation of Y for the RE2 site is observed (Figure 6). Finally, the  $^{89}\text{Y}$  and  $^{139}\text{La}$  isotropic chemical shift values in G-(La,Y) $_2$ Si $_2$ O $_7$  have been described here for the first time and assigned to the different RE crystallographic sites of the unit cell.



**Figure 6:** Y content of the RE site versus the Y substitution in the G-Phase.

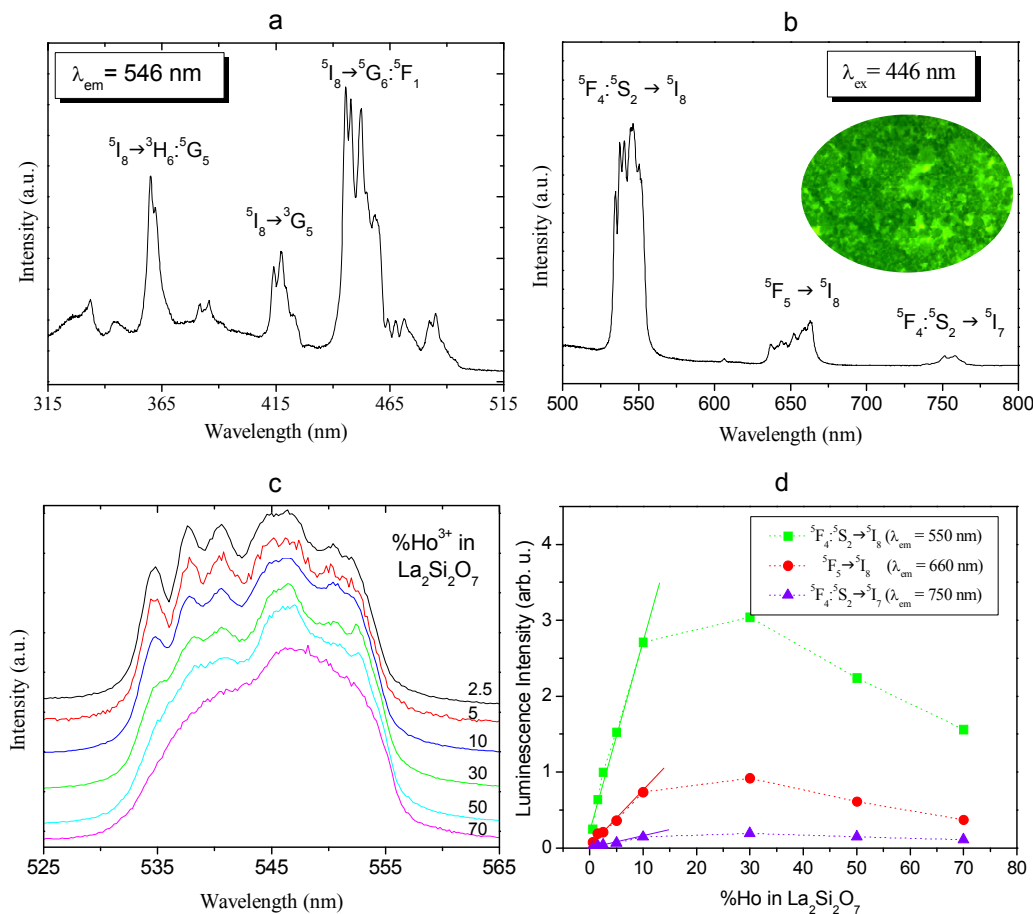
#### 4.3.- Crystal structures and photoluminescence across the La $_2$ Si $_2$ O $_7$ – Ho $_2$ Si $_2$ O $_7$ system.

It is well known that when a RE $_2$ Si $_2$ O $_7$  matrix is doped with active lanthanide ions, it displays promising luminescent responses for optical applications. The crystalline structure adopted by the silicate matrix as well as the distribution of the dopants

among the available RE crystallographic sites have important effects on the luminescent yield of these compounds. The present study is aimed to analyze the structural behavior as well as the luminescent properties of  $\text{Ho}^{3+}$ -substituted  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Several compositions across the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system were synthesized using the sol-gel method followed by calcination at 1600 °C. The resulting powders were analyzed by means of X-ray and neutron diffraction to determine the phase stabilities across the system. The results indicated a solid solubility region of  $\text{G}-(\text{La,Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  which extends to the  $\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{1.4}\text{Si}_2\text{O}_7$  composition. Compositions richer in  $\text{Ho}^{3+}$  show a two-phase domain ( $\text{G}+\delta$ ), while  $\delta-(\text{La,Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  is the stable phase for  $\text{Ho}^{3+}$  contents higher than 90% ( $\text{La}_{0.2}\text{Ho}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Given the extremely similar ionic radius of  $\text{Y}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$ , the radius criterion would indicate that the same composition transitions as those found for the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system should be found in this system. However, the compositional limits between the G and  $\text{G}+\delta$  regions are not the same in both systems, thus indicating, once more, that the radius criterion is not obeyed in all binary silicate systems. Other factors like the different electronic configuration of the substituting and host ions or even more importantly, the strain produced in the structure by the coexistence of different size ions, could lead to phase transformations, non-predicted by the radius criterion, in order to minimize the energy of the system. In addition, anomalous diffraction data interestingly indicated that the  $\text{La}^{3+}$  for  $\text{Ho}^{3+}$  substitution mechanism in the  $\text{G}-(\text{La,Ho})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorph is not homogeneous, but a preferential occupation of  $\text{Ho}^{3+}$  for the *RE2* site is observed.

On the other hand, the  $\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compounds exhibited a strong green luminescence after excitation at 446 nm (as shown in the Figure 7 for  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:2.5\%\text{Ho}^{3+}$ ). The rest of the compositions showed emission spectra very similar to that of the 2.5% Ho sample, but a progressive loss of resolution of the emission lines was observed with increasing Ho content (Figure 7c). This fact could be explained on the basis of the ASD results, which indicated the presence of Ho in a unique crystallographic site at low Ho content, while a second site was occupied as the Ho content increased above ~50%. As indicates in Figure 7d, the luminescence

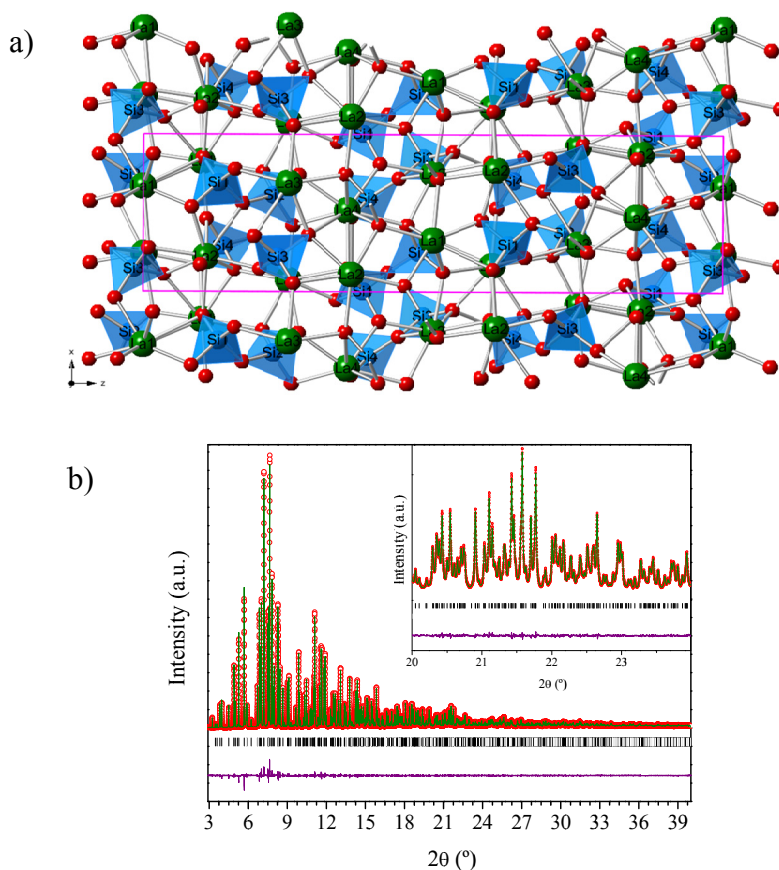
intensities of all visible emissions increase linearly with Ho content up to  $[\text{Ho}] \approx 10$  mol %, while for higher concentrations this proportionality is lost and the emissions show concentration quenching effects. In order to understand the origin of such concentration quenching, the luminescence dynamics under pulsed excitation were investigated. The results indicated that the optimum phosphor was that with 10%  $\text{Ho}^{3+}$  content.



**Figure 7:** Excitation (a) and emission (b) spectra of the 2.5% Ho-doped G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor. Inset: photograph of LaHo<sub>2.5</sub> powder taken under 455 nm illumination. c) The 525-565 nm region of the emission spectra of the different Ho-doped G-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. d) The luminescence intensity of all visible emissions increase linearly with Ho content up to  $[\text{Ho}] \approx 10$  mol %, while for higher concentrations this proportionality is lost and all emissions show concentration quenching effect, as confirmed lifetime measurements.

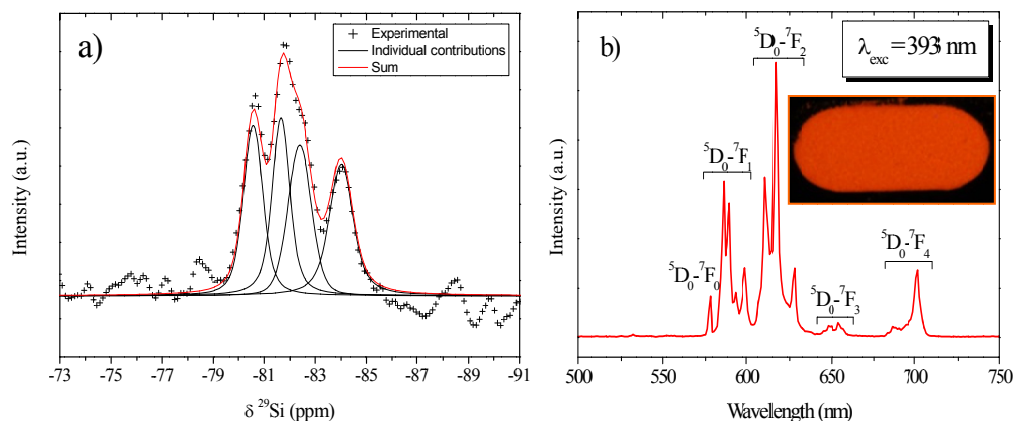
#### 4.4.- Crystal Structure and Luminescent Properties of $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Tetragonal Phase Stabilized by Spray Pyrolysis Synthesis

Pure A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  powder has been successfully synthesized through a spray pyrolysis method followed by calcination at 1100 °C for 15 h. The sol-gel and ceramic routes were unsuccessful because they yielded other RE-Si compounds like apatite, oxyorthosilicate and oxides, mainly. The crystallographic structure of A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (shown in Figure 8a), refined from the synchrotron powder diffraction pattern (see Figure 8b) of the sample, showed tetragonal symmetry with space group  $P4_1$ ,  $a = 6.83568(1)$  Å and  $c = 24.84160(3)$  Å.



**Figure 8:** a) View of the A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  refined structure along the  $[010]$  direction. b) Experimental (crosses) and fitted (lines) powder synchrotron diffraction patterns of A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . The difference curve is also included.  $R_{wp} = 3.80$  %,  $R_p = 3.05$  %,  $\chi^2 = 2.22$ .

The  $^{29}\text{Si}$  spectra has been described here for the first time and could be simulated with four Si resonances, respectively, in good agreement with the presence of 4 Si crystallographic sites in the unit cell (Figure 9a).

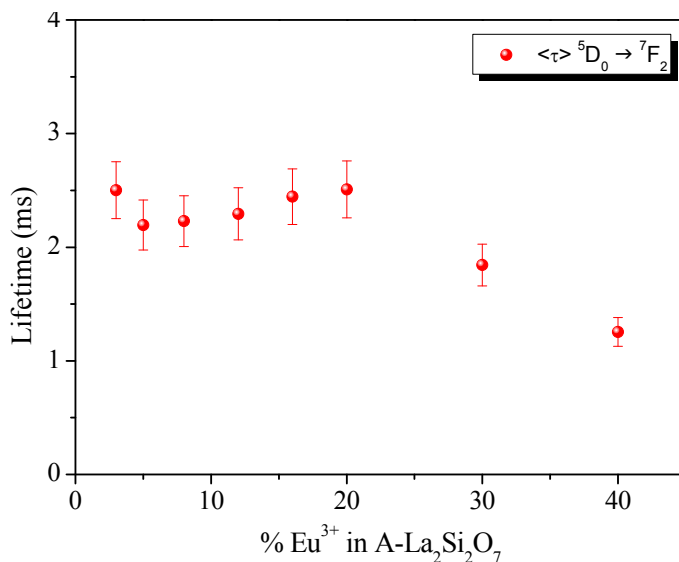


**Figure 9:** *a)* Experimental (crosses) and simulated (solid line)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Individual contributions are also shown. *b)* Emission spectrum of 3%  $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  recorded after exciting at 393 nm. Inset: photograph showing the red luminescence of the powdered phosphor under UV illumination.

The same synthesis method was successful for the synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (%  $\text{Eu}^{3+}$  = 3 to 40). The analysis of the unit cell volumes indicated that  $\text{Eu}^{3+}$  replaces  $\text{La}^{3+}$  in the unit cell for all  $\text{Eu}^{3+}$  substitution levels investigated. However, anomalous diffraction data indicated that the La/Eu substitution mechanism was not homogeneous but Eu much prefers to occupy the RE3 sites. The  $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phosphors thus synthesized exhibited a strong orange-red luminescence after excitation at 393 nm (see Figure 9b).

Finally, as shown in Figure 10, lifetime measurements indicated that the optimum phosphor was that with a  $\text{Eu}^{3+}$  content of 20%, which showed a lifetime of 2.3 ms. These experimental observations together with the high purity of the phase obtained by the proposed spray pyrolysis method make this material an excellent phosphor for optoelectronic applications.



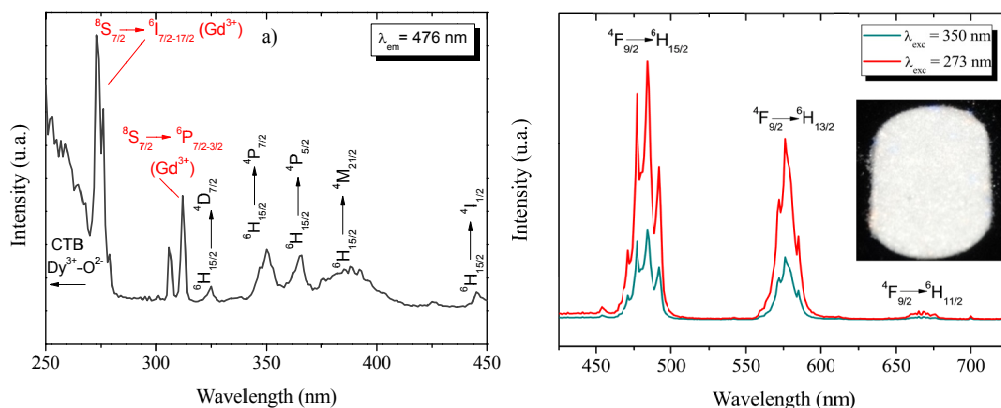


**Figure 10:** Evolution of the average lifetimes with Eu<sup>3+</sup> content for the Eu<sup>3+</sup>-doped A-La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> samples.

#### 4.5.- Synthesis and characterization of single-phase white light emitting phosphors based on Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

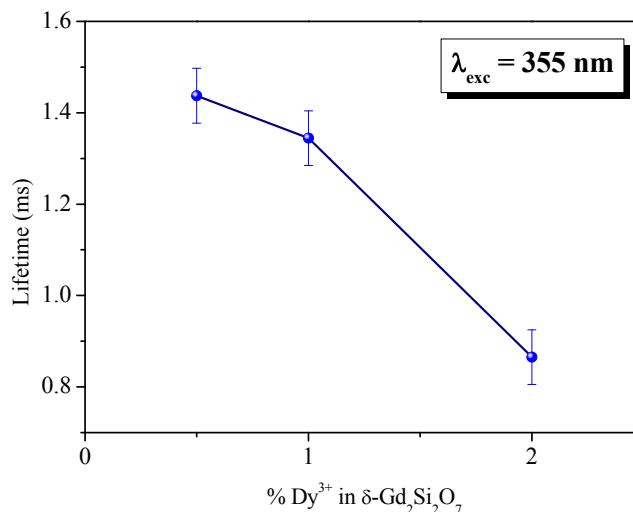
Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-based phosphors singly doped with different contents of Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> and doubly doped with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> were synthesized using the sol-gel method followed by calcination at 1600°C. XRD analysis confirmed the formation of a single phase of  $\delta$ -Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in all cases. This matrix was chosen among other non-active rare earth disilicates like Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> or La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> due to the known ability of Gd<sup>3+</sup> to efficiently absorb UV radiation and also efficiently transfer it to several active lanthanide ions like Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>. Therefore, the use of a Gd-based matrix allows increasing the efficiency of the phosphor. In fact, the excitation spectra recorded while monitoring the emission characteristic of Dy<sup>3+</sup> (at 475 nm), Eu<sup>3+</sup> (at 588 nm), and Tb<sup>3+</sup> (at 543 nm) in each of the respective singly doped phosphors showed, in all three cases, an excitation band at 273 nm corresponding to Gd<sup>3+</sup> (Figure 11a for the Dy<sup>3+</sup> case). The intensity of this band was much higher than the highest band corresponding to the direct excitation of any of the doping lanthanides (see

Figure 11a). These facts therefore demonstrate the presence of an efficient energy transfer process between  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$ .



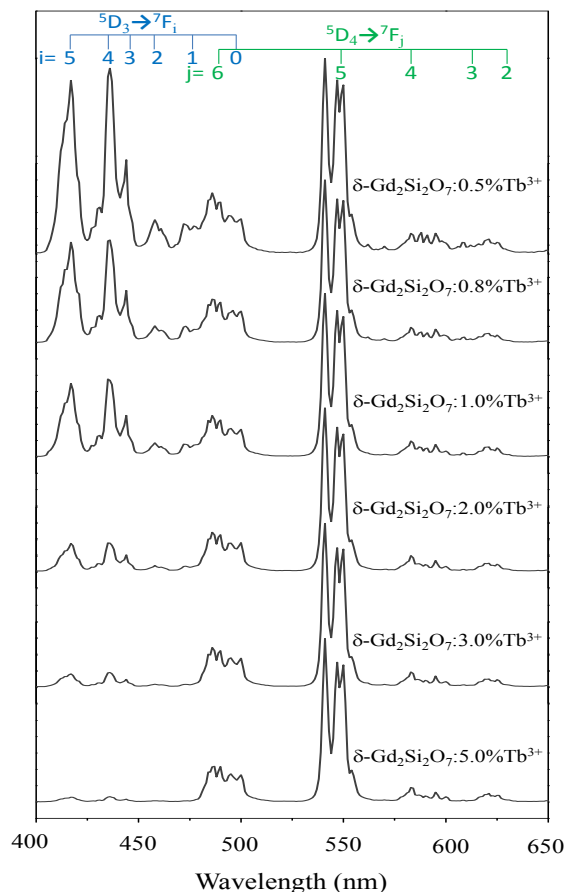
**Figure 11:** a) Excitation and b) emission spectra of 1%  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Inset: photograph showing the white luminescence of the powdered phosphor under UV illumination.

The emission spectra of all the  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{x}\text{Dy}^{3+}$  samples showed two dominant bands in the blue region (450–500 nm) and yellow region (550–600 nm) of the visible spectrum, resulting in a white luminescence of the samples with CIE coordinates:  $x = 0.30$ ,  $y = 0.33$  and a Correlated Color Temperature of 7111 K. Most of the WL-emitting phosphors show a CCT well below this value, and therefore, the  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{x}\text{Dy}^{3+}$  phosphor could be very useful in applications demanding such a high CCT.<sup>36</sup> Luminescence decay curves corresponding to the  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  transition of  $\text{Dy}^{3+}$  (485 nm) were used to obtain the decay times. As observed in Figure 12, the average lifetime ( $\tau$ ) decreased continuously when increasing  $\text{Dy}^{3+}$  content from 0.5% to 2.0 %. Consequently, the most efficient  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{x}\text{Dy}^{3+}$  phosphors are those with a  $\text{Dy}^{3+}$  content of 0.5%.



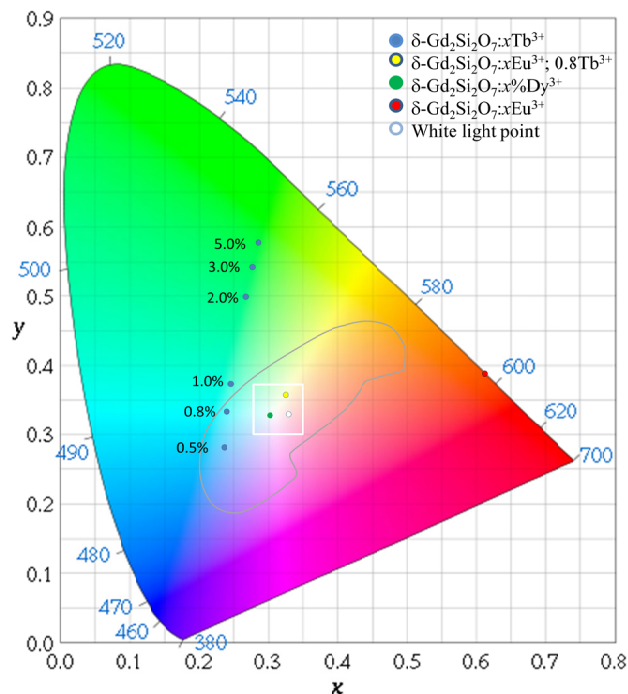
**Figure 12:** Decay curves of the  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (485 nm) transition of  $Dy^{3+}$  ions in the  $Dy^{3+}$ -doped  $A-La_2Si_2O_7$  phosphors recorded after excitation at 355 nm.

Although the above described phosphor emits light in the ideal white light region of the CIE diagram with a singular CCT, it lacks the red component, which could lead to a poor Color Rendering Index (CRI). In order to synthesize a single-phase phosphor, which emits white light with broad spectral dispersion, we have co-doped the  $\delta$ - $Gd_2Si_2O_7$  matrix with  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ . The reasons to use these two active lanthanides as dopants are the following. *i)* It has been demonstrated that there is an energy transfer from  $Gd^{3+}$  to both activators located at 273 nm. Therefore, both lanthanides can simultaneously be excited with a  $\lambda_{exc} = 273$  nm. *ii)* It is well known that certain matrices doped with  $Tb^{3+}$  in low concentrations are able to emit not only green light but also blue light after excitation with UV radiation. A single-phase white-light-emitting  $Gd_2Si_2O_7$  phosphor could, therefore, be synthesized by combining red, green, and blue emissions, by using the appropriate doping concentrations of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ . In order to check that  $\delta$ - $Gd_2Si_2O_7:xTb^{3+}$  phosphors are able to emit in the blue region at low Tb contents, we have synthesized different samples with Tb contents from 0.5 to 5 molar %. Figure 13 shows the corresponding emission spectra and the CIE diagram (Figure 14) shows the color change with Tb content. A high intensity blue emission can be observed at Tb contents lower than 1%.

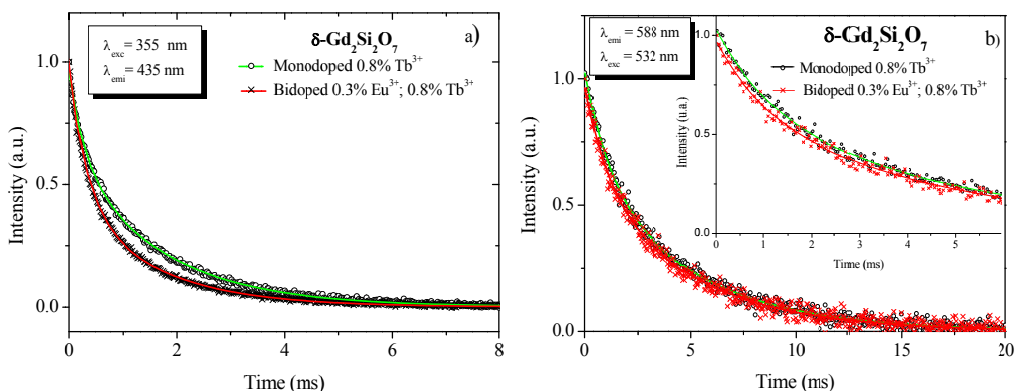


**Figure 13:** Emission spectra recorded on  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$  phosphors after exciting at 273 nm. The blue/green relationship changes due to cross-relaxation process between  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  and  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  transitions of two neighboring  $\text{Tb}^{3+}$  ions.

The Eu and Tb concentrations were then systematically varied (keeping always the Tb content below 1%) in order to find the optimum white light emitter. The emission spectra of the synthesized samples were recorded, and the CIE coordinates calculated. Only the sample with composition  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0.3\text{Eu}^{3+}; 0.8\text{Tb}^{3+}$  showed CIE coordinates inside the ideal WL region ( $x = 0.324$ ,  $y = 0.361$ ) (Figure 14). The presence of energy transfer processes between the doping lanthanides was evaluated by means of the analysis of the luminescence dynamics (Figure 15). The analysis of the decay curves indicated the presence of an energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  but not from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$ .



**Figure 14:** CIE chromaticity diagram for all phosphors prepared in this chapter. Tunable emission from the blue to green region was obtained by varying the  $\text{Tb}^{3+}$  contents system.  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{xTb}^{3+}$  system. The white light point has been included. The grey ellipsoid depicts the white light region, while the white square is the ideal white light region.<sup>37</sup>



**Figure 15:** Experimental (symbols) and fitted (lines) decay curves of a)  $\text{Tb}^{3+}$  (monitoring the  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  emission) and b)  $\text{Eu}^{3+}$  (monitoring the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  emission). It can be observed that the luminescence intensity in a) decreases faster in the co-doped sample than in the  $\text{Eu}^{3+}$ -doped one. This effect is not observed in b). This proves the  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy transfer process.

## 5.- GENERAL CONCLUSIONS

1) The thermal expansion of rare earth disilicates is strongly influenced by the type of polymorph adopted by the compound at each temperature while the RE nature has very little influence on the expansion. The data reported here can be used as a base to choose the most appropriate  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorph to be used as ETBC of silicon based ceramics (SBCs) as well as to select the adequate  $\text{RE}_2\text{O}_3$  to be used as sintering aid for those ceramics. Thus, based on the coefficients of thermal expansion calculated in this thesis for the different  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  compounds and those of SBCs, reported in the literature, it can be concluded that,  $\beta$ - or  $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  are the most suitable materials for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiC}$ , while  $\delta$ - and  $\alpha$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  would be useful for  $\text{MoSi}_2$ .

2) The results on the structural characterization of both  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  systems clearly indicate that the average  $\text{RE}^{3+}$  ionic radius is not a general rule to empirically predict phase stability in disilicate binary systems, as claimed by the “radius criterion”. Other factors like the different electronic configuration of the substituting and host ions or even more importantly, the strain produced in the structure by the coexistence of different size ions, could lead to phase transformations, non-predicted by the radius criterion, in order to minimize the energy of the system.

4) Lanthanide ions doped in  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  structures which exhibit more than one RE crystallographic site (as is the case of G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) show a preferential occupation of one of the RE sites. This fact, which has been explained on the basis of the different sizes of the substituting and host ions, is of special importance for the application of these systems as phosphors, because the dopant surrounding will condition the luminescent properties of the material.

5) We have fabricated two new phosphors based on the two thermodynamically stable  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  polymorphs (A and G), which is an optically inert compound in the visible

and near UV regions of the electromagnetic spectrum. This matrix has the advantage of low-cost precursors in comparison with other matrices such as  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Firstly, we have synthesized  $\text{G-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Ho}^{3+}$  and demonstrated that, in spite of the high phonon energy characteristic of silicates,  $\text{Ho}^{3+}$  ions in this matrix exhibit their typical intense, green and low intensity, red emissions. The analysis of decay times of both emissions gave an optimum Ho concentration of 10%. The green emission is affected by a higher number of cross relaxation processes than the red one, which leads to a stronger concentration quenching effect in the former at concentration  $> 10\% \text{Ho}^{3+}$ .

Secondly, the fabrication of an  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -based phosphor required first to find an appropriate method to stabilize the tetragonal form of  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (the A form), which was not possible by means of other methods like the sol-gel or the ceramic route. This was achieved via spray pyrolysis followed by calcination, which was also a successful way for the synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{A-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . The phosphors thus synthesized showed an intense orange-red luminescence under UV excitation, with an optimum  $\text{Eu}^{3+}$  content of 20 molar %. This value is one of the highest reported in the literature, and leads to a strong emission. This fact, together with the purity of the phase, makes this phosphor an excellent candidate material for optoelectronic applications.

6) We have fabricated two different white-light emitting phosphors based on  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . A Gd-based matrix gives the phosphor an added value because  $\text{Gd}^{3+}$  is able to absorb efficiently in the UV region and transfer the energy to many active lanthanide ions such as  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ , thus increasing the emission intensity of the phosphor. Firstly, we have found that doping the matrix with  $\text{Dy}^{3+}$  ions in the 0.5-2% range leads to color coordinates ( $x = 0.30$ ;  $y = 0.33$ ) which lie well inside the ideal white light region of the CIE diagram. The optimum  $\text{Dy}^{3+}$  content is 0.5% and the correlated color temperature (CCT) of the phosphor is 7077 K. This temperature is some 1000 K higher than the highest CCT reported in the literature for  $\text{Dy}^{3+}$ -based phosphors, which make this phosphor very useful for inside illumination of offices,

classrooms, etc., where a cold light (high CCT) favors concentration. Secondly, we have demonstrated that  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  doped with Tb contents  $\leq 1\%$  produces emission not only in the green but also in the blue region of the electromagnetic spectrum. This fact has then been exploited to fabricate a white light emitting phosphor consisting of a  $\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  matrix co-doped with the appropriate amounts of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  (0.8%  $\text{Tb}^{3+}$  and 0.3%  $\text{Eu}^{3+}$ ), the latter contributing with the red component necessary to produce white light. The resulting phosphor exhibits a luminescence well inside the ideal white light region ( $x = 0.32$ ;  $y = 0.36$ ) with a CCT of 5828 K, which is a warm light useful for public places where a relaxing illumination is demanded. Finally, the analysis of the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  decay curves has allowed establishing the existence of an energy transfer process from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$ , but not vice versa.



## REFERENCES

- [1] Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Struct. Bond.* 13, 1973, 99-197.
- [2] Rodríguez-Rojas F., Ortiz A. L., Guiberteau F., and M. Nygren M. Oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC with additions of  $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Y, Er, Tm, or Yb), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 2010, 3209–3217 (2010).
- [3] Seifert H. J. Yttrium silicate coatings on chemical vapor deposition-SiC-precoated C/C–SiC: Thermodynamic assessment and high-temperature investigation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 424–430.
- [4] Suetsuna T., Ishizaki M., Ando M., Kondo N., Ohji T., Kanzaki S. Lutetium disilicate coating on silicon nitride for high temperature oxidation resistance. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 2004, 301-304.
- [5] Klemm H. Silicon nitride for high-temperature applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2010, 1501–1522.
- [6] Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics. *J. Mater. Sci.* 32, 1997, 1937–1942.
- [7] Hong Z. L., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T., Nishimura T., Mitomo M. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 527-534.
- [8] Cinibulk M. C., Thomas G. Strength and creep behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2050–2055.
- [9] Suzuki Y., Morgan P. E. D., Niihara K. Improvement in mechanical properties of powder-processed  $\text{MoSi}_2$  by the addition of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 3141–49.
- [10] Lee K. N. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. *Surf. Coat. Technol.*, 133-134, 2000, 1-7.
- [11] Ashby M. F., *Materials Selection in Mechanical Design*, B.H.: Oxford, U.K., 4<sup>th</sup> ed, 2011.
- [12] Wang Y. Q., Huang J. F., Cao L. Y., Zeng Z. R.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  whisker reinforced  $\text{MoSi}_2$  multi-composition coating for sic pre-coated carbon/carbon composites. *Adv. Compos. Mater.*, 20, 2011, 125-132.
- [13] Dolan M.D., Harlan B., White J. S., Hall M., Misture S.Y., Banerji S.C., Bewlay B. Structures and anisotropic thermal expansion of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  polymorphs of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Powder Diffr.*, 23, 2008, 20-25.

- [14] Cates E. L., Wilkinson A. P., Kim J. H. Delineating mechanisms of upconversion enhancement by  $\text{Li}^+$  codoping in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ . *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, 12772-12778.
- [15] Ricci P. C., Carbonaro C. M., Corpino R., Cannas C., Salis M. Optical and structural characterization of terbium-doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  phosphor particles. *J. Phys. Chem. C*, 115, 2011, 16630-16636.
- [16] Wang L. L., Hou Z. Y., Quan Z. W., Li C. X., Yang J., Lian H. Z., Yang P. P., Lin J. One-Dimensional  $\text{Ce}^{3+}$ - and/or  $\text{Tb}^{3+}$ -Doped  $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5$  nanofibers and microbelts: electrospinning preparation and luminescent properties. *Inorg. Chem.*, 48, 2009, 6731-6739.
- [17] Sokolnicki J. Rare earths (Ce, Eu, Tb) Doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  Phosphors for white LED. *J. Lumin.* 134, 2013, 600-606.
- [18] Feng H., Ding D., Li H., Lu S., Pan S., Chen, X; Ren G. Growth and luminescence Characteristics of Cerium-Doped Yttrium Pyrosilicate Single Crystal. *J. Alloys Comp.* 489, 2010, 645-649.
- [19] Zhou P., Yu X., Yang L., Yang S., Gao W. Synthesis of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  nanocrystal and its optical properties. *J. Lumin.*, 124, 2007, 241-244.
- [20] Díaz M., Pecharromán C., del Monte F., Sanz J., Iglesias J. E., Moya J. S., Yamagata C., Mello-Castanho S. Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix. *Chem. Mater.*, 17, 2005, 1774–1782.
- [21] Hreniak, D., Strek, W., Opalinska, A., Nyk, M., Wolcyrz, M., Lojkowski, W., Misiewicz, J. Luminescence properties of Tb-Doped yttrium disilicate prepared by the Sol–Gel method. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 32, 2004, 195-200.
- [22] Li Y., Wang C.-N., Wie X.-T., Zhao J.-B., Zhang W.-P., Yin M. Synthesis and luminescent properties of nanoscale  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2010, 2219-2222.
- [23] Li Y., Wei X. Yin M., Tao Y. Energy transfer processes in  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Gd}$ ). *Opt. Mater.*, 33, 2011, 1239-1242.
- [24] Moretti F., Vedda A., Chiodini N., Fasoli M., Lauria A., Jary V., Kucerkova R., Mihokova E., Nale a., Nikl M., incorporation of  $\text{Ce}^{3+}$  in crystalline Gd-silicate nanoclusters formed in silica. *J. Lumin.*, 132, 2012, 461-466.
- [25] Mihóková E., Fasoli M., Moretti F., Nikl M., Jarý V., Ren G., Vedda, A. Defect states in  $\text{Pr}^{3+}$  doped lutetium pyrosilicate. *Opt. Mater.* 34, 2012, 872-877.
- [26] Sokolnicki J. Enhanced luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  due to efficient energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  in a nanocrystalline  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host lattice. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27, 2010, 275301.

- [27] Sokolnicki J. Guzik M. Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline lutetium pyrosilicate doped with  $\text{Ce}^{3+}$ . *Opt. Mater.* 31, 2009, 826-830.
- [28] Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer, Heidelberg, 1994.
- [29] Messing G. L., Zhang S. C., Jayanthi G. V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 2707–2726.
- [30] Xu H., Gao L., Gu H., Guo J., Yan D. Synthesis of solid, spherical  $\text{CeO}_2$  particles prepared by the spray hydrolysis reaction method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 139–144.
- [31] Lopez-Navarrete, E.; Ocaña, M. A. Simple Procedure for the preparation of Cr-doped tin sphegne pigments in the absence of fluxes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 353–359.
- [32] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 1969, 65-71.
- [33] TOPAS version 4.2, Bruker AXS 2009.
- [34] Pomeroy M. J., Nestor E., Ramesh R., Hampshire S. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, 88, 875–881.
- [35] Toropov, N. A., Mandal, G. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 156, 1964, 1127.
- [36] Jones E. D. Light emitting diodes (leds) for general illumination. Optoelectronics Industry Development Association, 2001.
- [37] Sayed F. N., Grover V., Dubey K. A., Sudarsan V., Tyagi A. K. Solid state white light emitting systems based on  $\text{CeF}_3$ :  $\text{RE}^{3+}$  nanoparticles and their composites with polymers. *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 2011, 445–453.



## LISTA DE PUBLICACIONES

A continuación se detallan los trabajos publicados por el doctorando durante el periodo predoctoral:

- 1) Fernández-Carrión A. J., Allix M., Ocaña M., García-Sevillano J., Cusso F., Fitch A. N., Suard E., and Becerro A. I. Crystal Structures and Photoluminescence across the  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  System. *Inorg. Chem.*, 52, 2013, 13469-13479.
- 2) Fernández-Carrión A. J., Ocaña M., Florian P., García-Sevillano J., Cantelar E., Fitch A. N., Suchomel M. R., and Becerro A. I. Crystal structure and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tetragonal phase stabilized by spray pyrolysis synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 20876- 20886.
- 3) Fernández-Carrión A. J., Allix M., and Becerro A. I. Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 2013, 2298–2305.
- 4) Becerro A. I., Rodríguez-Liviano S., Fernández-Carrión A. J., Ocaña M. A novel 3D architecture of  $\text{GdPO}_4$  nanophosphors with multicolor and white light emissions. *Cryst. Growth Des.*, 13, 2013, 526-535.
- 5) Fernández-Carrión, A. J., Allix, M., Florian, P., Suchomel, M. R. and Becerro, A. I. Revealing structural detail in the high temperature  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase diagram by synchrotron powder diffraction and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, 21523-21535.
- 6) Fernández-Carrión A. J., Escudero A., Suchomel M. R., Becerro A. I. Structural and kinetic study of phase transitions in  $\text{LaYSi}_2\text{O}_7$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 2012, 2477-2486.
- 7) Allix M., Alba M. D., Florian P., Fernandez-Carrion A. J., Suchomel M., Escudero A., Suard E. and Becerro A. I. Structural elucidation of  $\beta\text{-(Y,Sc)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : Combined use of  $^{89}\text{Y}$  MAS-NMR and powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 44, 2011, 846-852.
- 8) Fernandez-Carrion A. J., A. Escudero, M.D. Alba, and Becerro A.I. Solid solubility of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.*, 184, 2011, 1882-1889.



